

14 W 2638-03

**AMINE COMPOUND**

**Patent number:** JP2000327640  
**Publication date:** 2000-11-28  
**Inventor:** NAKATSUKA MASAKATSU; SHIMAMURA TAKEHIKO  
**Applicant:** MITSUI CHEMICALS INC  
**Classification:**  
- **international:** C07C211/61; C07C323/37; C07D209/86; C07D265/38;  
C07D333/36; C07C217/92; C07C211/00; C07C323/00;  
C07D209/00; C07D265/00; C07D333/00; C07C217/00;  
(IPC1-7): C07C211/61; C07C217/92; C07C323/37;  
C07D209/86; C07D265/38; C07D333/36  
- **europen:**  
**Application number:** JP19990145130 19990525  
**Priority number(s):** JP19990145130 19990525

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000327640**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a new amine compound improved in stability and durability, and useful e.g. for hole implantation and transportation materials in organic electroluminescence elements.

**SOLUTION:** This new compound is expressed by formula I, wherein Ar1 to Ar6 are each an aryl; Z1 and Z2 are each H, a halogen or the like and; X1 and X2 are each an arylene and is e.g. a compound of formula II. The new compound is obtained e.g. by the reaction (Ullmann reaction) of a compound of formula III wherein Y1 and Y2 are each a halogen, preferably Cl produced from 2,7-dihalogenofluorene derivative and a compound of the formula HN-(Ar1)(Ar2) with a compound of the formula IV and a compound of formula V in the presence of a copper compound. The new compound is also obtained e.g. by the reaction (Ullmann reaction) of a compound of formula III and a compound of the formula VI in the presence of a copper compound.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-327640

(P2000-327640A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 C 07 C 211/61  
 217/92  
 323/37  
 C 07 D 209/86  
 265/38

識別記号

F I  
 C 07 C 211/61  
 217/92  
 323/37  
 C 07 D 209/86  
 265/38

テ-マコ-ト (参考)  
 4 C 0 2 3  
 4 C 0 5 6  
 4 C 2 0 4  
 4 H 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 59 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-145130  
 (22) 出願日 平成11年5月25日 (1999.5.25)

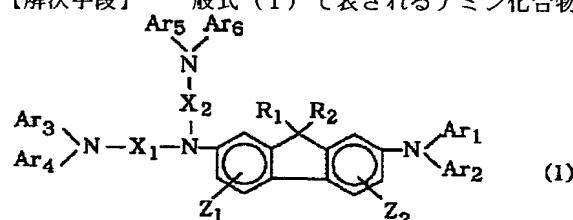
(71) 出願人 000005887  
 三井化学株式会社  
 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
 (72) 発明者 中塚 正勝  
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
 化学株式会社内  
 (72) 発明者 島村 武彦  
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
 化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミン化合物

(57) 【要約】

【解決手段】 一般式 (1) で表されるアミン化合物。



(式中、Ar<sub>1</sub>～Ar<sub>6</sub>は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、Ar<sub>1</sub>とAr<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>とAr<sub>4</sub>およびAr<sub>5</sub>とAr<sub>6</sub>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアラルキル基を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は置換または未置換のアリーレン基を表す。)

【効果】 新規なアミン化合物を提供する。

(N, N-ジフェニルアミノ) フルオレン】を用いることが提案されている(特開平5-25473号公報)。しかしながら、これらのアミン化合物を正孔注入輸送材料とする有機電界発光素子は、安定性、耐久性に乏しいなどの難点がある。現在では、一層改良された有機電界発光素子を得るために、新規なアミン化合物が望まれている。

## 【0003】

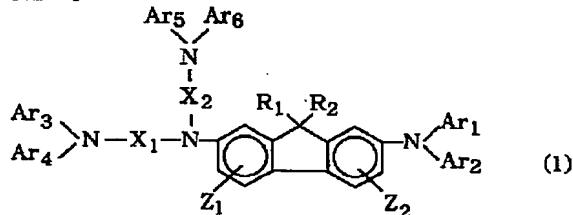
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、新規なアミン化合物を提供することである。さらに詳しくは、有機電界発光素子の正孔注入輸送材料などに適した新規なアミン化合物を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々のアミン化合物に関して鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

①一般式(1)で表されるアミン化合物、

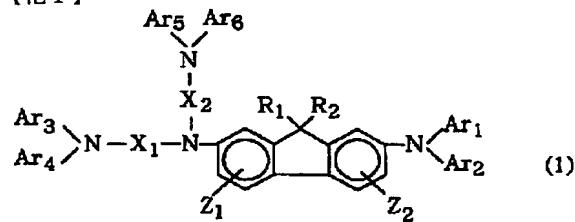
## 【化2】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表されるアミン化合物。

## 【化1】



(式中、Ar<sub>1</sub>～Ar<sub>6</sub>は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、Ar<sub>1</sub>とAr<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>とAr<sub>4</sub>およびAr<sub>5</sub>とAr<sub>6</sub>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は置換または未置換のアリーレン基を表す。)

【請求項2】 一般式(1)で表される化合物において、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>が一般式(2)で表される基である請求項1記載のアミン化合物。

-(A<sub>1</sub>-X<sub>11</sub>)- -A<sub>2</sub>- (2)

(式中、A<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-ジイル基を表し、X<sub>11</sub>は単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、mは0または1を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なアミン化合物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、アミン化合物は、各種色素の製造中間体、あるいは各種の機能材料として使用されてきた。機能材料としては、例えば、電子写真感光体の電荷輸送材料に使用されてきた。さらに、最近では、発光材料に有機材料を用いた有機電界発光素子(有機エレクトロルミネッセンス素子: 有機EL素子)の正孔注入輸送材料に有用であることが提案されている[例えば、App. I. Phys. Lett., 51, 913 (1987)]。有機電界発光素子の正孔注入輸送材料として、4, 4'-ビス[N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ]ビフェニルを用いることが提案されている[Jpn. J. Appl. Phys., 27, L269 (1988)]。また、有機電界発光素子の正孔注入輸送材料として、例えば、9, 9-ジアルキル-2, 7-ビス(N, N-ジフェニルアミノ)フルオレン誘導体[例えば、9, 9-ジメチル-2, 7-ビス

20

30

40

50

(式中、Ar<sub>1</sub>～Ar<sub>6</sub>は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、Ar<sub>1</sub>とAr<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>とAr<sub>4</sub>およびAr<sub>5</sub>とAr<sub>6</sub>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は置換または未置換のアリーレン基を表す。)

②一般式(1)で表される化合物において、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>が一般式(2)で表される基である①記載のアミン化合物、に関するものである。

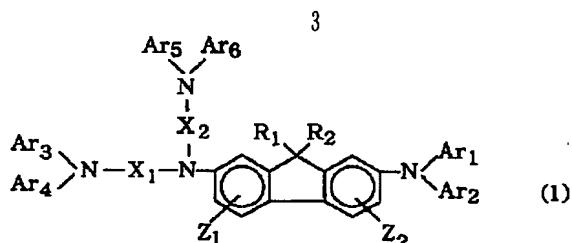
-(A<sub>1</sub>-X<sub>11</sub>)- -A<sub>2</sub>- (2)

(式中、A<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-ジイル基を表し、X<sub>11</sub>は単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、mは0または1を表す。)

## 【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。本発明は、一般式(1)で表されるアミン化合物に関するものである。

## 【化3】



(式中、 $Ar_1$ ～ $Ar_6$ は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、 $Ar_1$ と $Ar_2$ 、 $Ar_3$ と $Ar_4$ および $Ar_5$ と $Ar_6$ は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、 $R_1$ および $R_2$ は水素原子、直鎖、分歧または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、 $Z_1$ および $Z_2$ は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分歧または環状のアルキル基、直鎖、分歧または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、 $X_1$ および $X_2$ は置換または未置換のアリーレン基を表す。)

【0006】一般式(1)において、 $Ar_1$ ～ $Ar_6$ は置換または未置換のアリール基を表す。尚、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基などの炭素環式芳香族基、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基などの複素環式芳香族基を表す。

【0007】 $Ar_1$ ～ $Ar_6$ は、好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基で単置換または多置換されていてもよい総炭素数6～20の炭素環式芳香族基または総炭素数3～20の複素環式芳香族基であり、より好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数1～14のアルキル基、炭素数1～14のアルコキシ基、あるいは炭素数6～10のアリール基で単置換または多置換されていてもよい総炭素数6～20の炭素環式芳香族基であり、さらに好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、あるいは炭素数6～10のアリール基で単置換あるいは多置換されていてもよい総炭素数6～16の炭素環式芳香族基である。

【0008】 $Ar_1$ ～ $Ar_6$ の具体例としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-アントリル基、9-アントリル基、2-フルオレニル基、4-キノリル基、4-ピリジル基、3-ピリジル基、2-ピリジル基、3-フリル基、2-フリル基、3-チエニル基、2-チエニル基、2-オキサゾリル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾイミダゾリル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-イソブチル

10

フェニル基、4-sec-ブチルフェニル基、2-sec-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、2-tert-ブチルフェニル基、4-n-ベンチルフェニル基、4-イソベンチルフェニル基、2-ネオベンチルフェニル基、4-tert-ペニチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-(2'-エチルブチル)フェニル基、4-n-ヘプチルフェニル基、4-n-オクチルフェニル基、4-(2'-エチルヘキシル)フェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-n-デシルフェニル基、4-n-ドデシルフェニル基、4-n-テトラデシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-(4'-メチルシクロヘキシル)フェニル基、4-(4'-tert-ブチルシクロヘキシル)フェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、4-エチル-1-ナフチル基、6-n-ブチル-2-ナフチル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2,5-ジイソプロピルフェニル基、2,6-ジイソブチルフェニル基、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル基、2,5-ジ-tert-ブチルフェニル基、4,6-ジ-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、5-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル基、9-メチル-2-フルオレニル基、9-エチル-2-フルオレニル基、9-n-ヘキシル-2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、9,9-ジエチル-2-フルオレニル基、9,9-ジ-n-プロピル-2-フルオレニル基、

【0009】4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、4-n-ブロポキシフェニル基、3-n-ブロポキシフェニル基、4-イソブロポキシフェニル基、2-イソブロポキシフェニル基、4-n-ブトキシフェニル基、4-イソブトキシフェニル基、2-sec-ブトキシフェニル基、4-n-ベンチルオキシフェニル基、4-イソベンチルオキシフェニル基、2-イソベンチルオキシフェニル基、4-ネオベンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-(2'-エチルブチル)オキシフェニル基、4-n-オクチルオキシフェニル基、4-n-デシルオキシフェニル基、4-n-テトラデシルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-メトキシ-1-ナフチル基、

4-メトキシ-1-ナフチル基、4-n-ブトキシ-1-ナフチル基、5-エトキシ-1-ナフチル基、6-メトキシ-2-ナフチル基、6-エトキシ-2-ナフチル基、6-n-ブトキシ-2-ナフチル基、6-n-ヘキシルオキシ-2-ナフチル基、7-メトキシ-2-ナフチル基、7-n-ブトキシ-2-ナフチル基、2-メチル-4-メトキシフェニル基、2-メチル-5-メトキシフェニル基、3-メチル-5-メトキシフェニル基、3-エチル-5-メトキシフェニル基、2-メトキシ-4-メチルフェニル基、3-メトキシ-4-メチルフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 5-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジエトキシフェニル基、3, 5-ジ-n-ブトキシフェニル基、2-メトキシ-4-エトキシフェニル基、2-メトキシ-6-エトキシフェニル基、3, 4, 5-トリメトキシフェニル基、4-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、2-フェニルフェニル基、4-(4'-メチルフェニル)フェニル基、4-(3'-メチルフェニル)フェニル基、4-(4'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-n-ブトキシフェニル)フェニル基、2-(2'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-クロロフェニル)フェニル基、3-メチル-4-フェニルフェニル基、3-メトキシ-4-フェニルフェニル基、9-フェニル-2-フルオレニル基、

【0010】4-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、2-ブロモフェニル基、4-クロロ-1-ナフチル基、4-クロロ-2-ナフチル基、6-ブロモ-2-ナフチル基、2, 3-ジフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 3-ジクロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 5-ジブロモフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 4-ジクロロ-1-ナフチル基、1, 6-ジクロロ-2-ナフチル基、2-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-フルオロ-5-メチルフェニル基、3-フルオロ-2-メチルフェニル基、3-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-メチル-4-フルオロフェニル基、2-メチル-5-フルオロフェニル基、3-メチル-4-フルオロフェニル基、2-メチル-4-メチルフェニル基、2-クロロ-5-メチルフェニル基、2-クロロ-6-メチルフェニル基、2-メチル-3-クロロフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、3-メチル-4-クロロフェニル基、2-クロロ-

10 [0011] 一般式 (1) で表される化合物において、さらに、 $Ar_1$  と  $Ar_2$ 、 $Ar_3$  と  $Ar_4$  および  $Ar_5$  と  $Ar_6$  は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよく、好ましくは、 $-NAr_1Ar_2$ 、 $-NAr_3Ar_4$  および  $-NAr_5Ar_6$  は置換または未置換の  $-N$ -カルバゾリイル基、置換または未置換の  $-N$ -フェノキサジニイル基、あるいは置換または未置換の  $-N$ -フェノチアジニイル基を形成していてもよく、好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、あるいは炭素数 6 ~ 10 のアリール基で単置換または多置換されていてもよい  $-N$ -カルバゾリイル基、 $-N$ -フェノキサジニイル基、あるいは  $-N$ -フェノチアジニイル基であり、より好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、あるいは炭素数 6 ~ 10 のアリール基で単置換あるいは多置換されていてもよい  $-N$ -カルバゾリイル基、 $-N$ -フェノキサジニイル基、あるいは  $-N$ -フェノチアジニイル基であり、さらに好ましくは、未置換の  $-N$ -カルバゾリイル基、未置換の  $-N$ -フェノキサジニイル基、あるいは未置換の  $-N$ -フェノチアジニイル基である。

【0012】-NAr<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>、-NAr<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>および-NAr<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>は含窒素複素環を形成していてもよく、具体例としては、例えば、-N-カルバゾリイル基、2-メチル-N-カルバゾリイル基、3-メチル-N-カルバゾリイル基、4-メチル-N-カルバゾリイル基、3-n-ブチル-N-カルバゾリイル基、3-n-ヘキシル-N-カルバゾリイル基、3-n-オクチル-N-カルバゾリイル基、3-n-デシル-N-カルバゾリイル基、3,6-ジメチル-N-カルバゾリイル基、2-メトキシ-N-カルバゾリイル基、3-メトキシ-N-カルバゾリイル基、3-エトキシ-N-カルバゾリイル基、3-イソプロポキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-ブトキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-オクチルオキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-デシルオキシ-N-カルバゾリイル基、3-フェニル-N-カルバゾリイル基、3-(4'-メチルフェニル)-N-カルバゾリイル基、3-(4'-tert-ブチルフェニル)-N-カルバゾリイル基、3-クロロ-N-カルバゾリイル基、-N-フェノキサジニイル基、-N-フ

エノチアジニイル基、2-メチル-N-フェノチアジニイル基などを挙げることができる。

【0013】一般式(1)で表される化合物において、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1~16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数4~16の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数5~16の置換または未置換のアラルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6~12の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数7~12の置換または未置換のアラルキル基であり、さらに好ましくは、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6~10の炭素環式芳香族基、あるいは炭素数7~10の炭素環式アラルキル基である。

【0014】尚、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、A<sub>r1</sub> ~ A<sub>r6</sub> の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、2-エチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、n-オクチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基、n-ヘキサデシル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0015】また、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> の置換または未置換のアラルキル基の具体例としては、例えば、ベンジル基、フェニル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、フルフリル基、2-メチルベンジル基、3-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、4-エチルベンジル基、4-イソプロピルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、4-n-ヘキシルベンジル基、4-ノニルベンジル基、3,4-ジメチルベンジル基、3-メトキシベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-n-ブトキシベンジル基、4-n-ヘキシルオキシベンジル基、4-ノニルオキシベンジル基、4-フルオロベンジル基、3-フルオロベンジル基、2-クロロベンジル基、4-クロロベンジル基などのアラルキル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0016】Z<sub>1</sub> および Z<sub>2</sub> は水素原子、ハロゲン原

子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1~16の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数4~20の置換または未置換のアリール基であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数6~12の置換または未置換のアリール基であり、さらに好ましくは、水素原子である。

【0017】尚、Z<sub>1</sub> および Z<sub>2</sub> の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> の具体例として挙げた直鎖、分岐または環状のアルキル基を例示することができる。また、Z<sub>1</sub> および Z<sub>2</sub> の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、A<sub>r1</sub> ~ A<sub>r6</sub> の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。Z<sub>1</sub> および Z<sub>2</sub> のハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基の具体例としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、イソブロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、2-エチルブトキシ基、3,3-ジメチルブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、n-テトラデシルオキシ基、n-ヘキサデシルオキシ基などのアルコキシ基を挙げることができる。

【0018】一般式(1)で表される化合物において、X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> は置換または未置換のアリーレン基を表し、好ましくは、一般式(2)で表されるアリーレン基である。

- (A<sub>1</sub> - X<sub>11</sub>), - A<sub>2</sub> - (2)

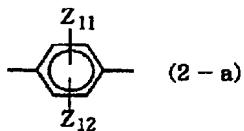
(式中、A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレンジイル基を表し、X<sub>11</sub> は単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、mは0または1を表す。)

【0019】一般式(2)において、A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレンジイル基を表し、好ましくは、置換または未置換の1,3-フェニレン基、置換または未置換の1,4-フェニレン基、置換または未置換の1,5-ナフチレン基、置換または未置換の2,6-ナフチレン基、置換または未置換

の2, 7-ナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-2, 7-ジイル基であり、より好ましくは、置換または未置換の1, 4-フェニレン基、置換または未置換の1, 4-ナフチレン基、置換または未置換の1, 5-ナフチレン基、置換または未置換の2, 6-ナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-2, 7-ジイル基である。一般式(2)において、 $X_{11}$  は単結合、酸素原子または硫黄原子を表す。一般式(2)において、 $m$  は 0 または 1 を表す。一般式(2)において、 $m$  が 1 を表す時、より好ましくは、 $A_{11}$  は置換または未置換の1, 4-フェニレン基である。一般式(1)で表される化合物において、 $X_{11}$  および  $X_{12}$  としては、より好ましくは、一般式(2-a)～一般式(2-h)で表されるアリーレン基である。

【0020】

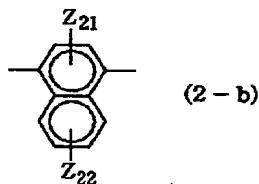
【化4】



(式中、 $Z_{11}$  および  $Z_{12}$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

【0021】

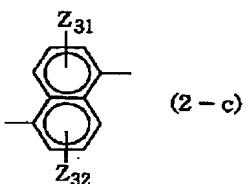
【化5】



(式中、 $Z_{21}$  および  $Z_{22}$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

【0022】

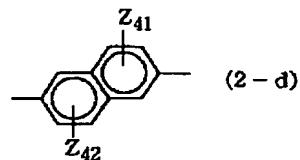
【化6】



(式中、 $Z_{31}$  および  $Z_{32}$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

【0023】

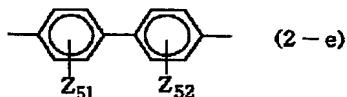
【化7】



(式中、 $Z_{41}$  および  $Z_{42}$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

【0024】

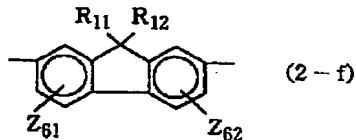
【化8】



(式中、 $Z_{51}$  および  $Z_{52}$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

【0025】

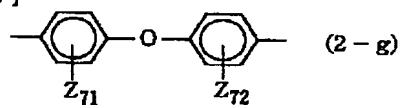
【化9】



(式中、 $Z_{61}$  および  $Z_{62}$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、 $R_{11}$  および  $R_{12}$  は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換アルキル基を表す。)

【0026】

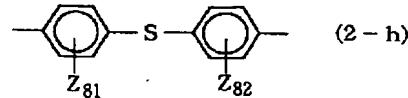
【化10】



(式中、 $Z_{71}$  および  $Z_{72}$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

【0027】

【化11】



(式中、 $Z_{11}$  および  $Z_{12}$  は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

一般式 (2-a) ~ 一般式 (2-h) において、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{21}$ 、 $Z_{22}$ 、 $Z_{31}$ 、 $Z_{32}$ 、 $Z_{41}$ 、 $Z_{42}$ 、 $Z_{51}$ 、 $Z_{52}$ 、 $Z_{61}$ 、 $Z_{62}$ 、 $Z_{71}$ 、 $Z_{72}$ 、 $Z_{81}$  および  $Z_{82}$  (以下、 $Z_{11}$  ~  $Z_{82}$  と略記する) は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 16 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 16 の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数 4 ~ 20 の置換または未置換のアリール基であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数 6 ~ 12 の置換または未置換のアリール基であり、さらに好ましくは、水素原子である。

【0028】 $Z_{11}$  ~  $Z_{82}$  の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、 $R_1$  および  $R_2$  の具体例として挙げた直鎖、分岐または環状のアルキル基を例示することができる。また、 $Z_{11}$  ~  $Z_{82}$  の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、 $A_{r1}$  ~  $A_{r6}$  の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。

【0029】 $Z_{11}$  ~  $Z_{82}$  のハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基の具体例としては、例えば、 $Z_1$  および  $Z_2$  の具体例として挙げたハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基を挙げることができる。

【0030】一般式 (2-f) で表される基において、

$R_{11}$  および  $R_{12}$  は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換アラルキル基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 16 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数 4 ~ 16 の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数 5 ~ 16 の置換または未置換のアラルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数 7 ~ 12 の置換または未置換のアラルキル基であり、さらに好ましくは、 $R_{11}$  および  $R_{12}$  は炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 の炭素環式芳香族基、あるいは炭素数 7 ~ 10 の炭素環式アラルキル基である。

【0031】尚、 $R_{11}$  および  $R_{12}$  の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、 $A_{r1}$  ~  $A_{r6}$  の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。 $R_{11}$  および  $R_{12}$  の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば  $R_1$  および  $R_2$  の具体例として挙げた置換または未置換のアルキル基を例示することができる。また、 $R_{11}$  および  $R_{12}$  の置換または未置換のアラルキル基の具体例としては、例えば、 $R_1$  および  $R_2$  の具体例として挙げた置換または未置換のアラルキル基を例示することができる。

【0032】本発明に係る一般式 (1) で表される化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物 (化 12 ~ 化 58) を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、式中、 $P_h$  はフェニル基を、 $B_z$  はベンジル基を表す。

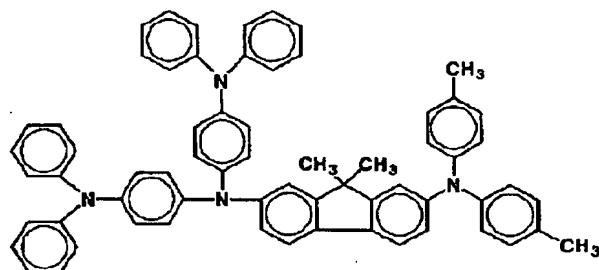
【0033】

【化 12】

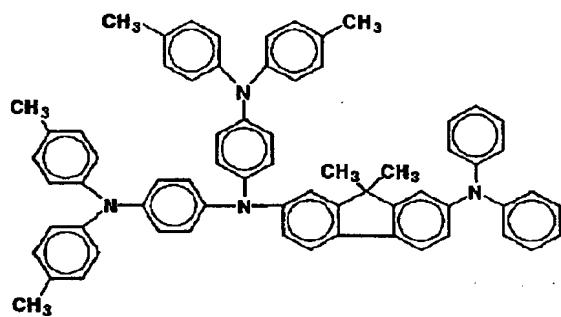
13  
例示化合物番号

14

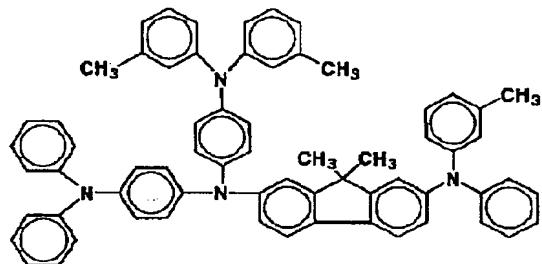
A-1



A-2



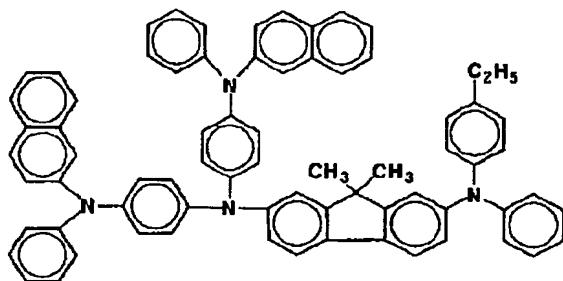
A-3



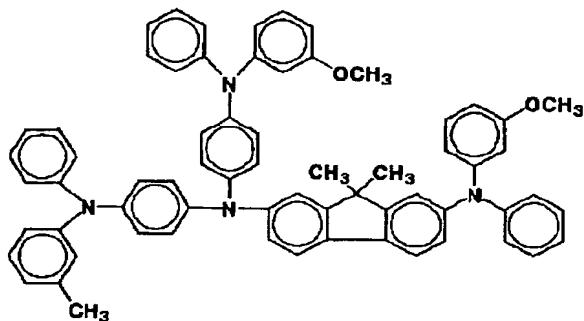
【0034】

【化13】

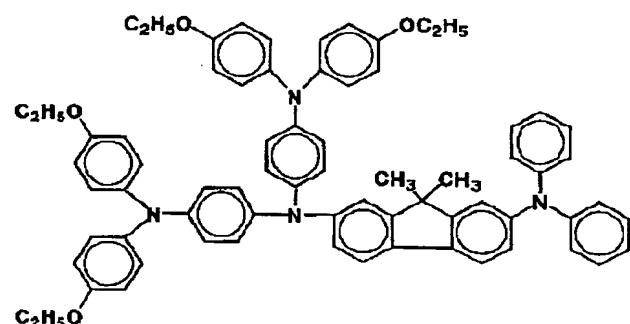
A-4



A-5



A-6



【0035】

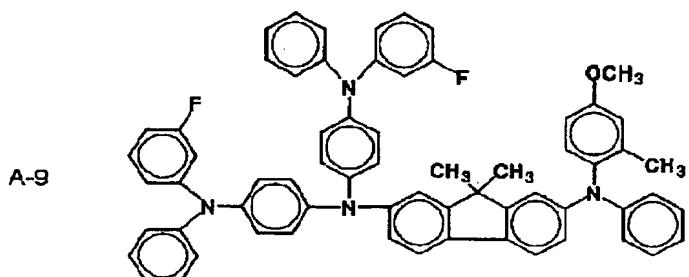
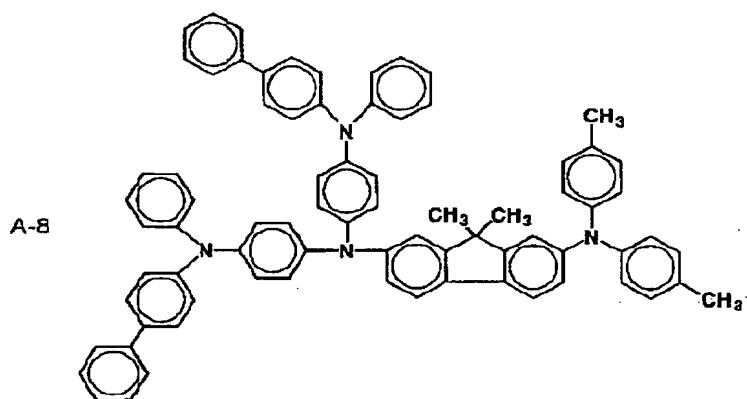
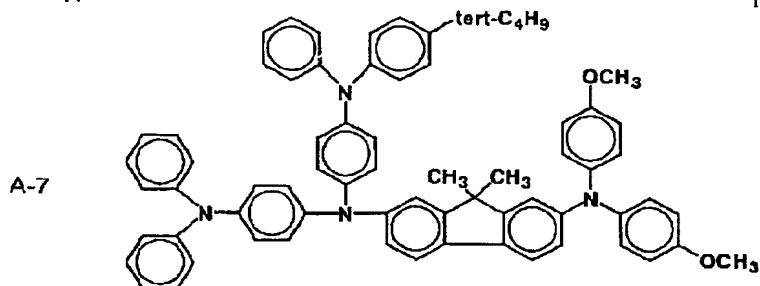
【化14】

(10)

17

特開2000-327640

18



【0036】

【化15】

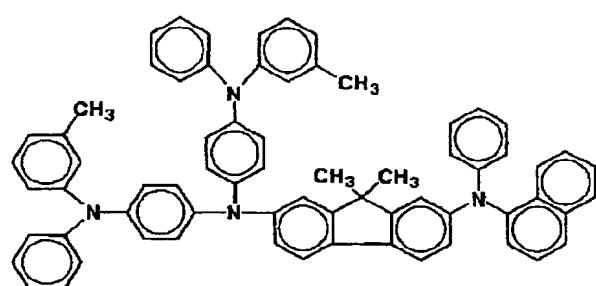
(11)

特開2000-327640

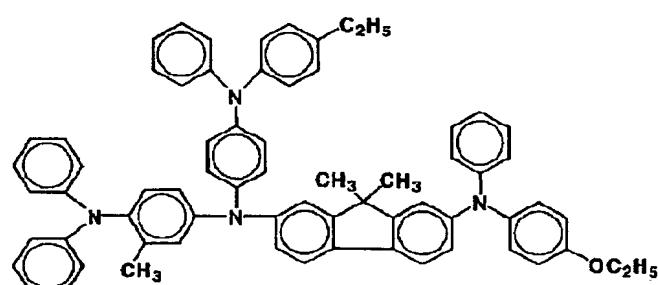
19

20

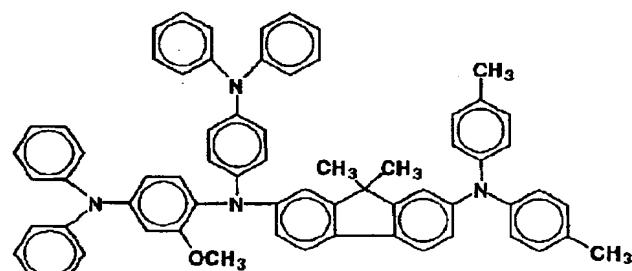
A-10



A-11



A-12

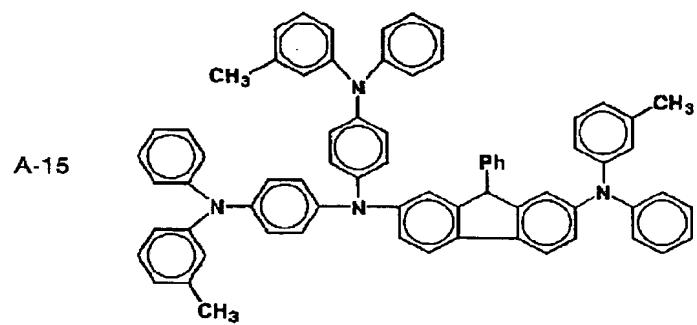
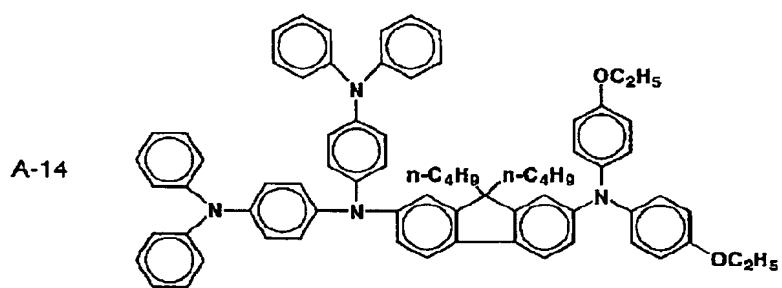
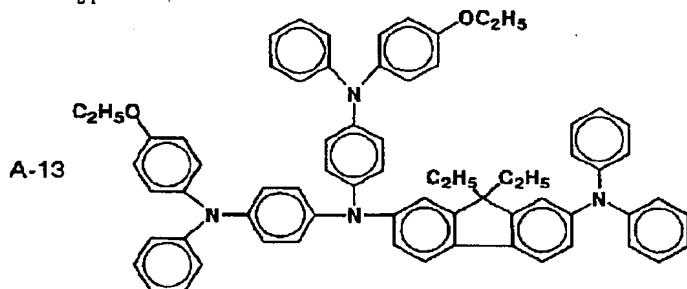


【0037】

【化16】

21

22



【0038】

【化17】

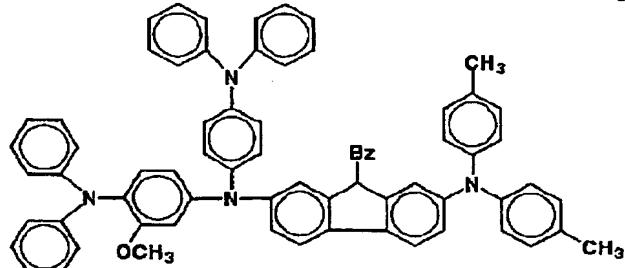
(13)

特開2000-327640

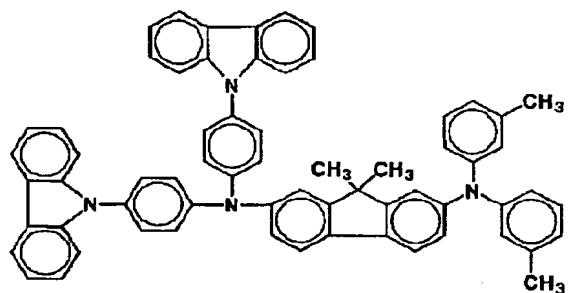
23

24

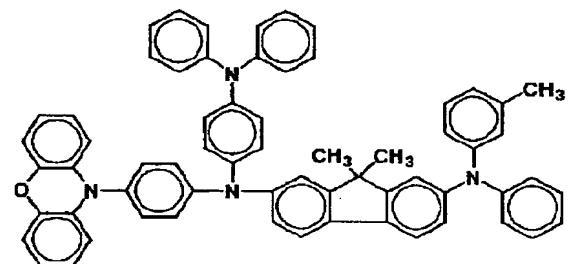
A-16



A-17



A-18



【0039】

【化18】

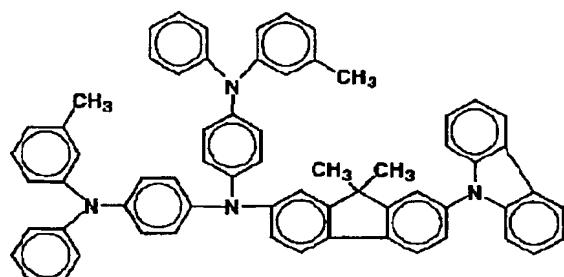
(14)

25

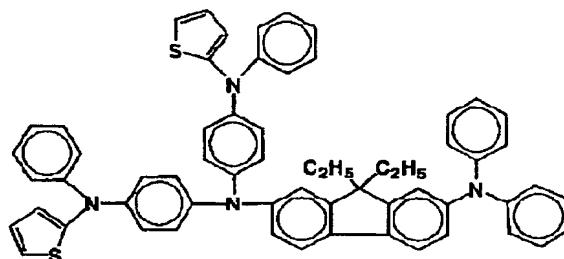
特開2000-327640

26

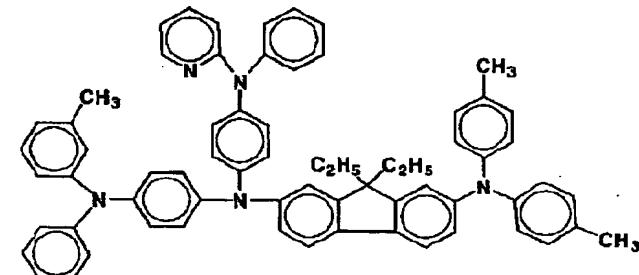
A-19



A-20



A-21

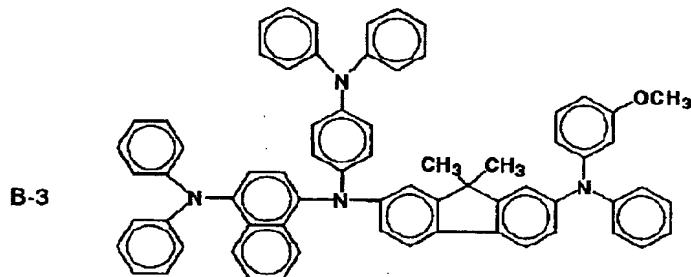
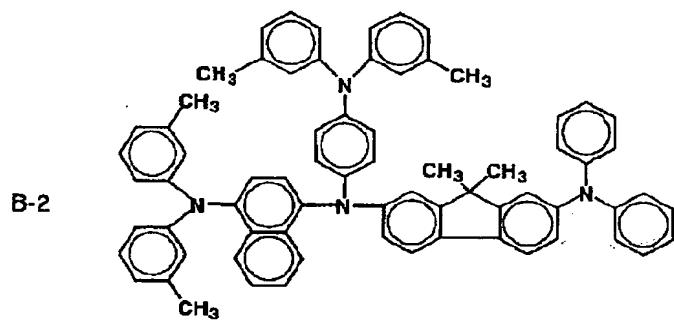
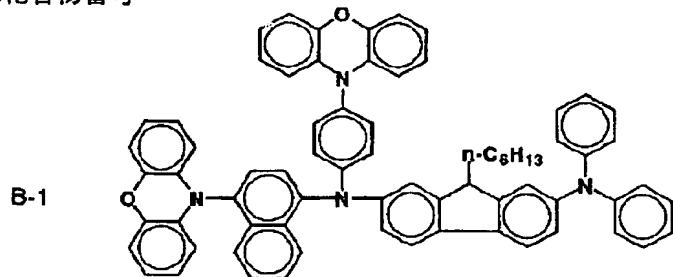


【0040】

【化19】

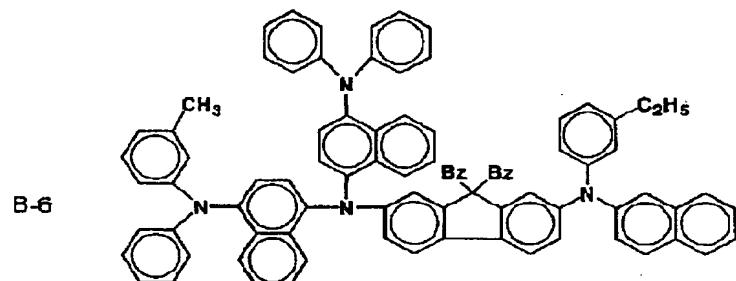
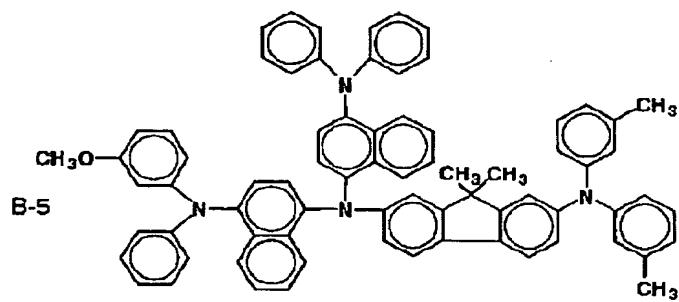
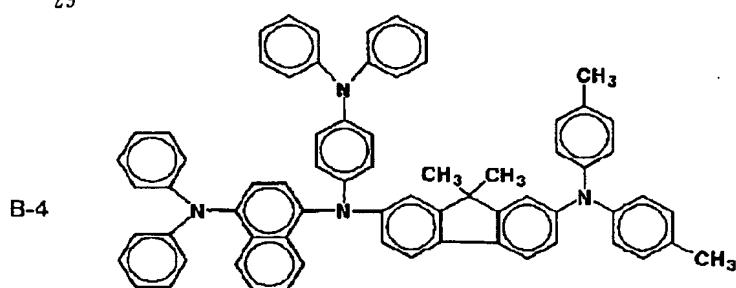
27  
例示化合物番号

28



【0041】

【化20】



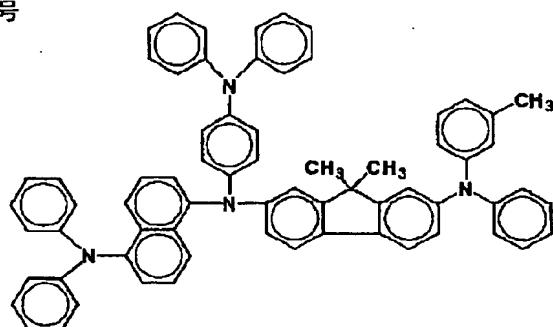
【0042】

【化21】

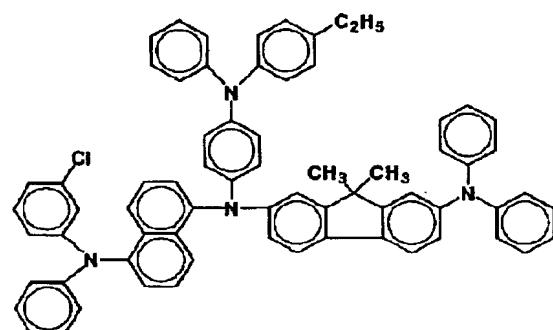
31  
例示化合物番号

32

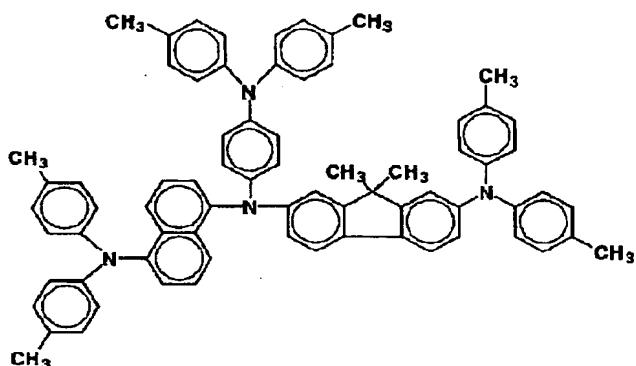
C-1



C-2

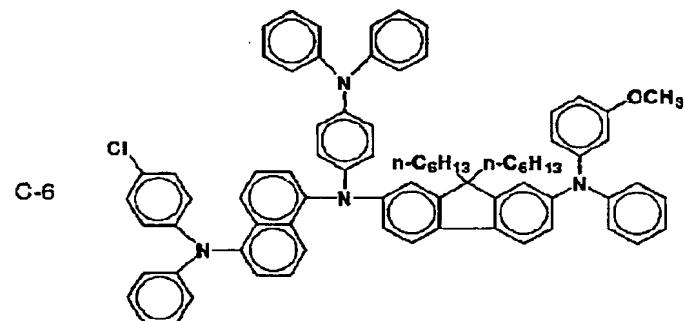
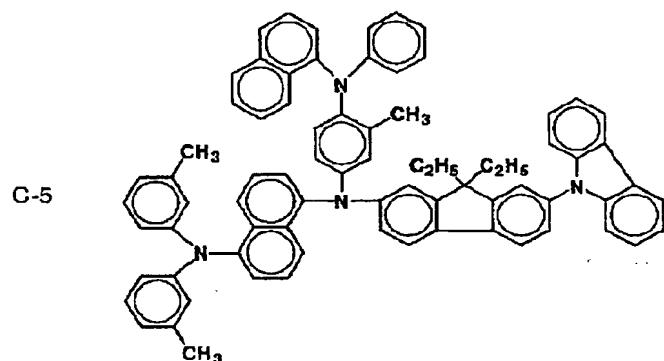
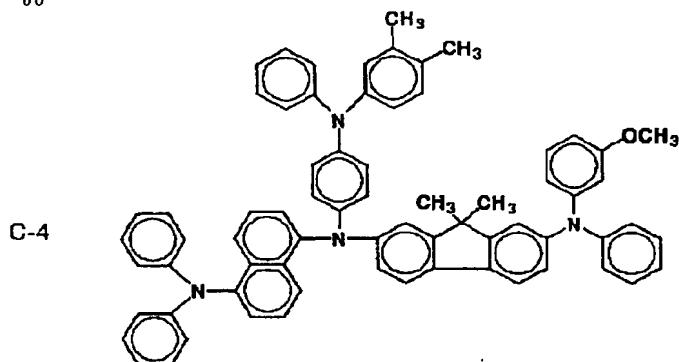


C-3



【0043】

【化22】

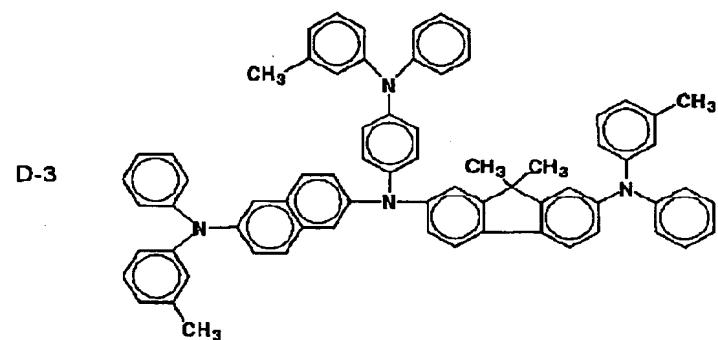
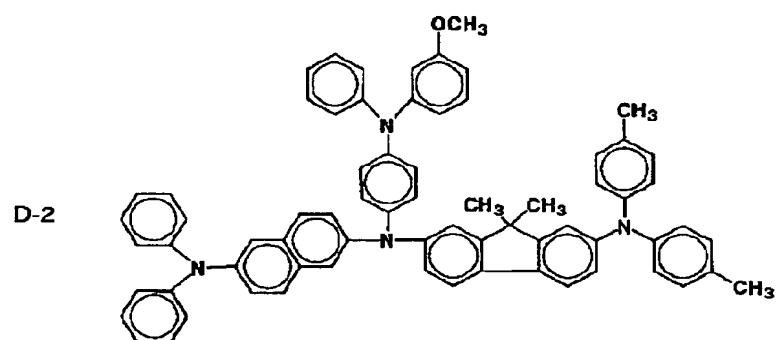
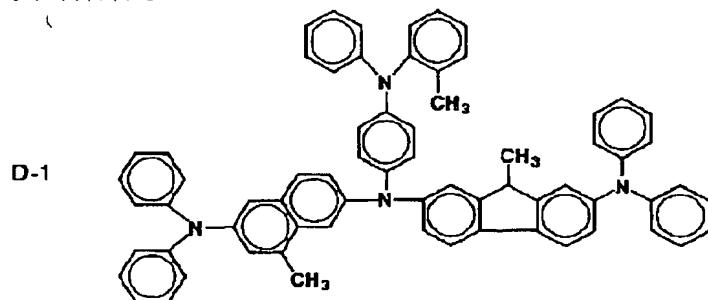


[0 0 4 4]

【化23】

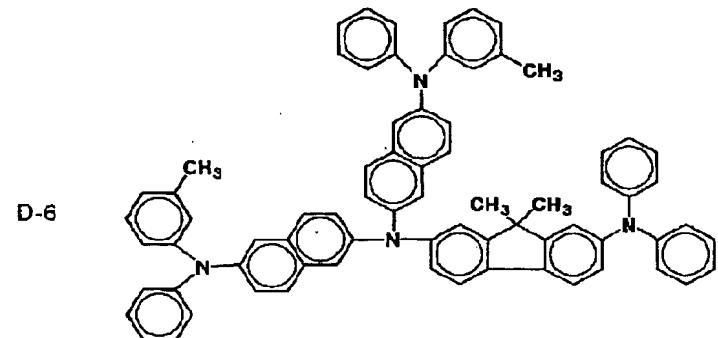
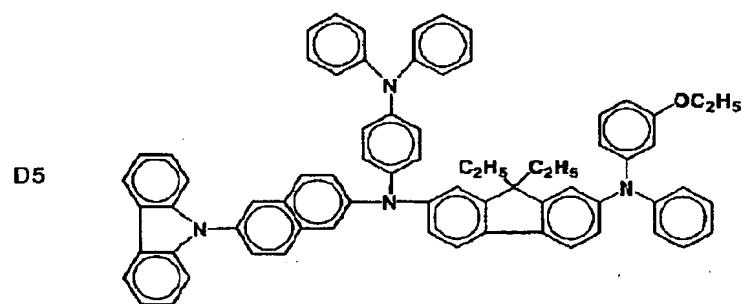
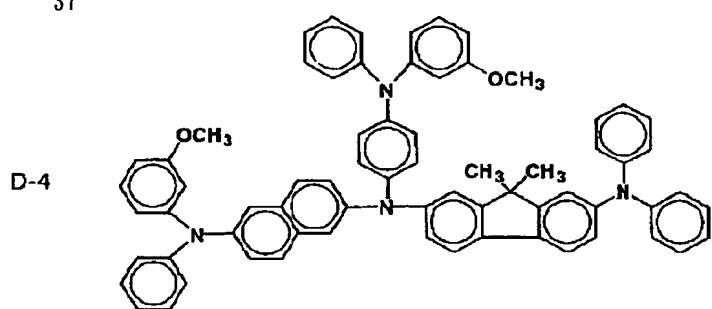
35  
例示化合物番号

36



【0045】

【化24】

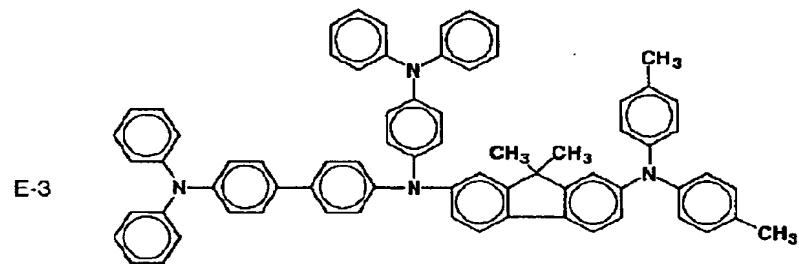
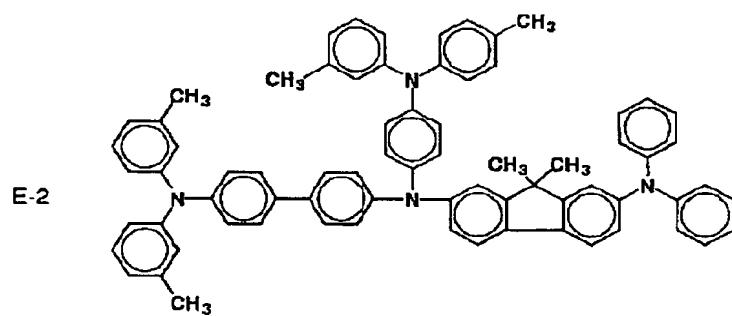
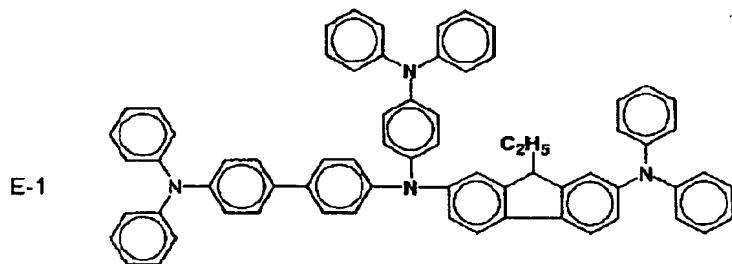


【0046】

【化25】

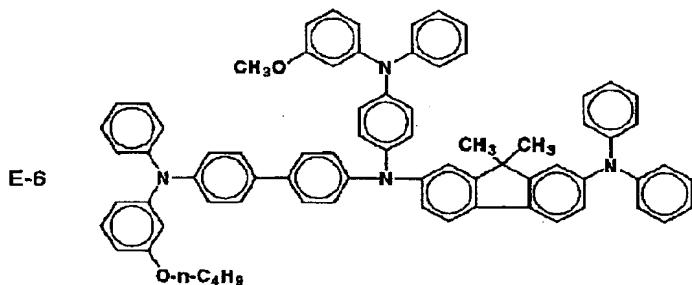
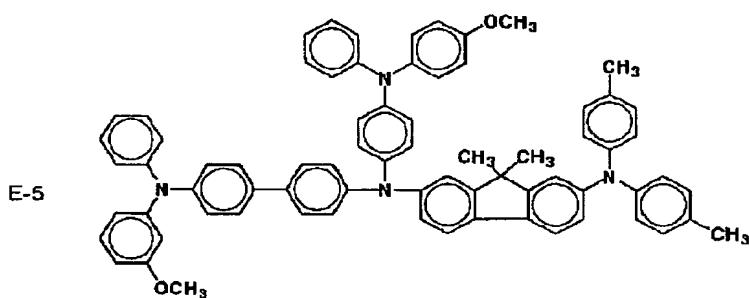
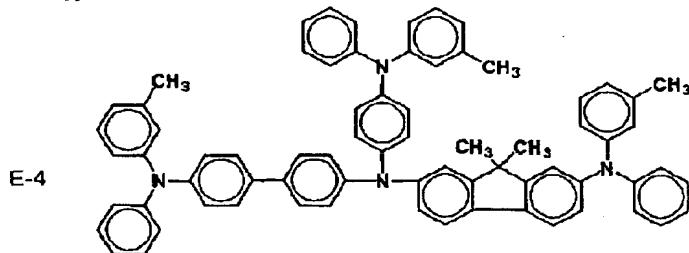
39  
例示化合物番号

40



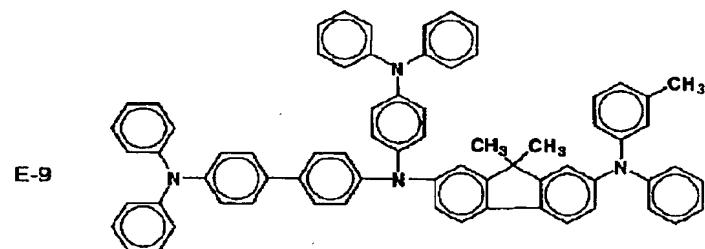
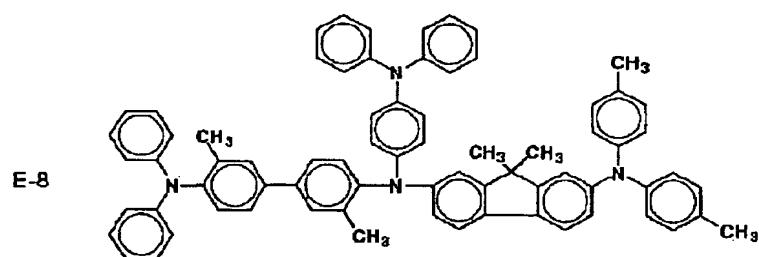
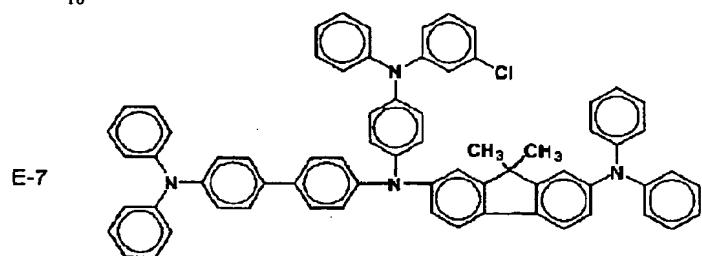
【0047】

【化26】



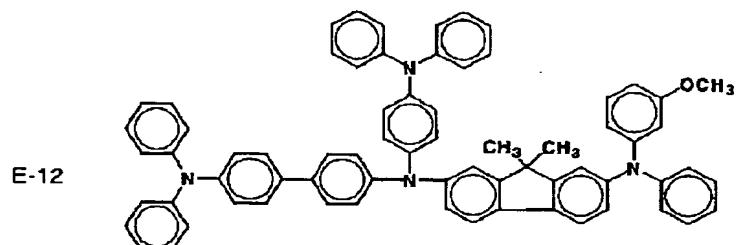
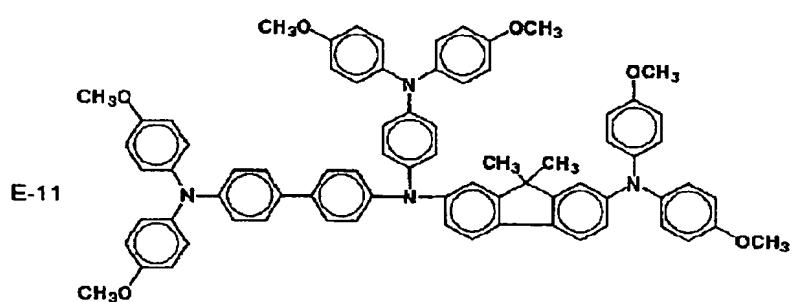
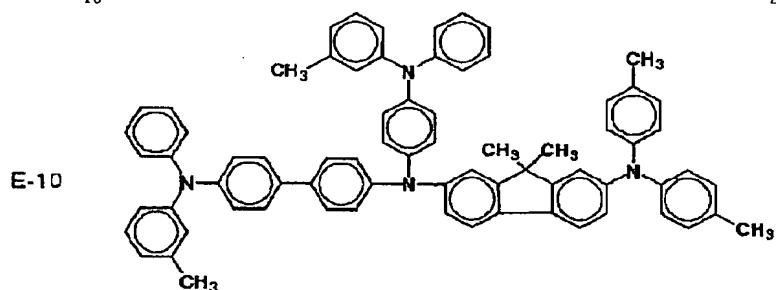
【0048】

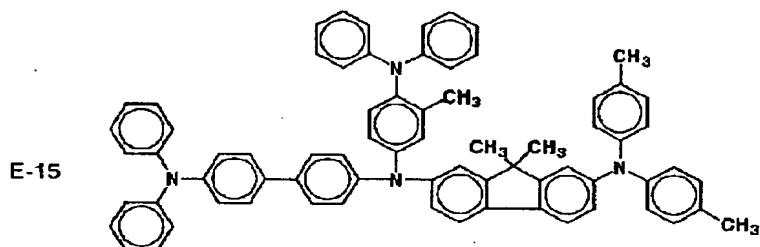
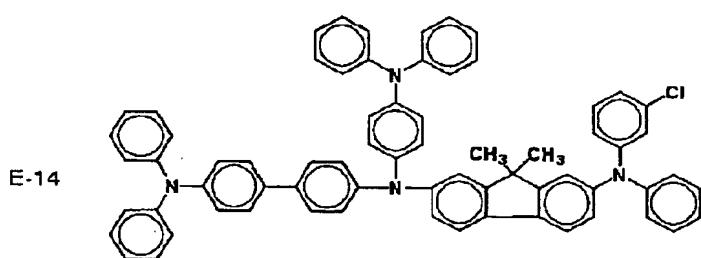
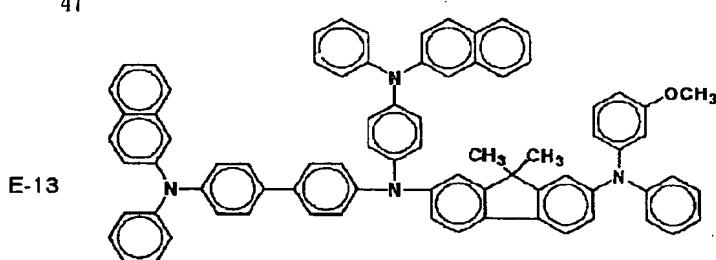
【化27】

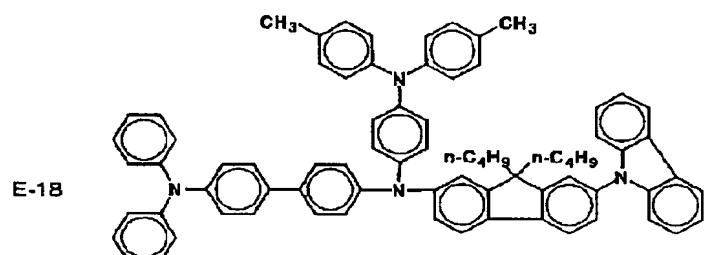
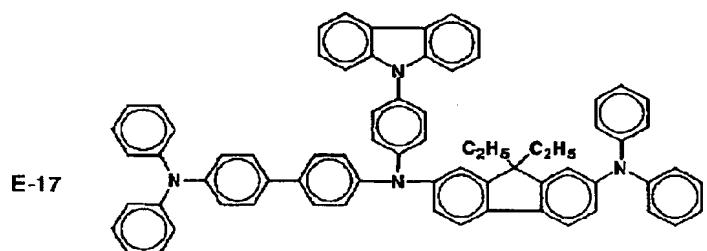
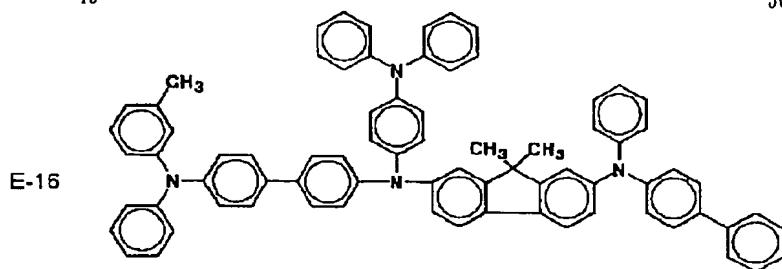


【0049】

30 【化28】

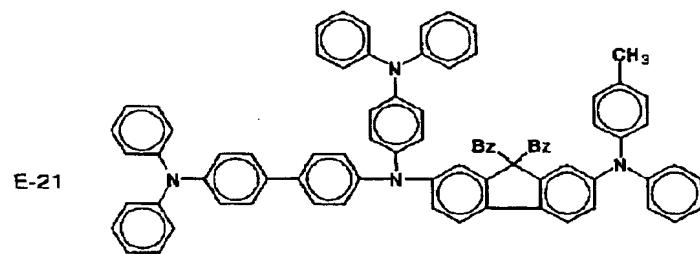
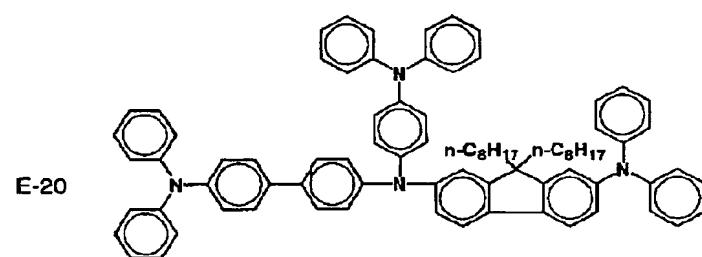
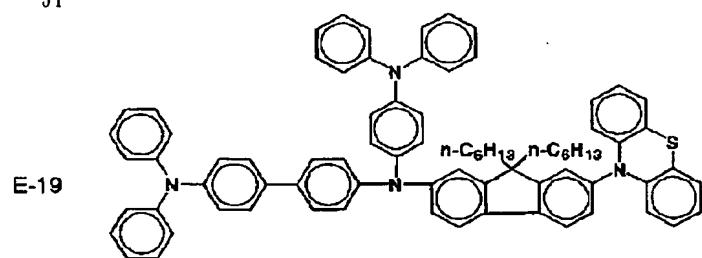


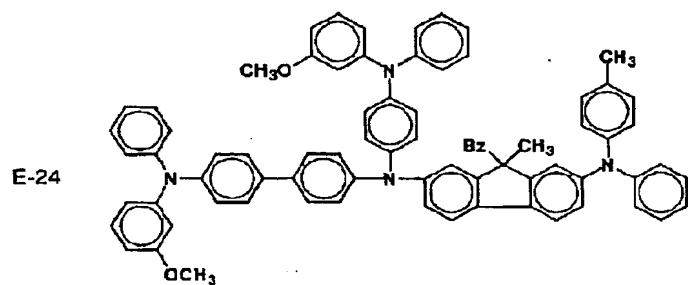
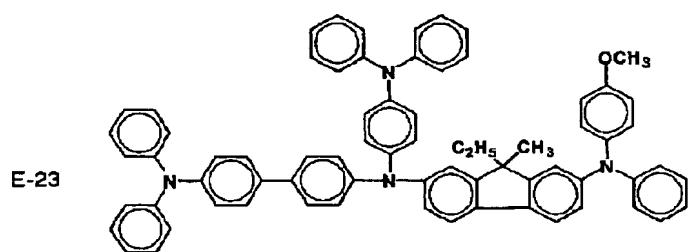
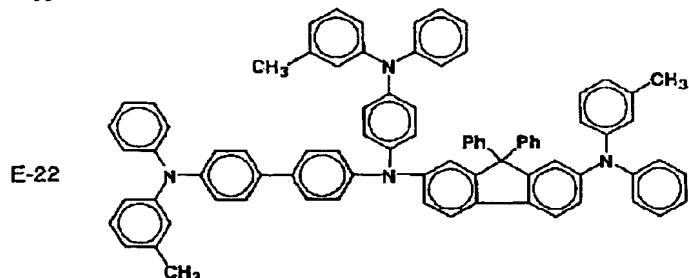




[0052]

30 【化31】





【0054】

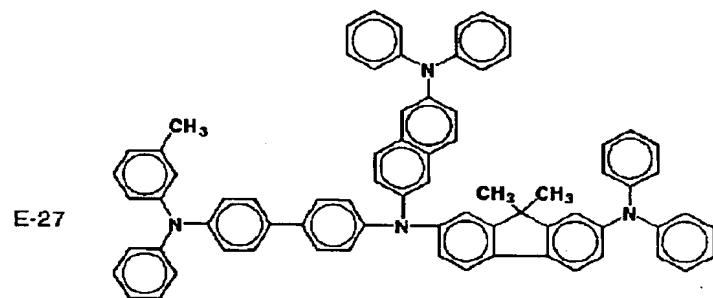
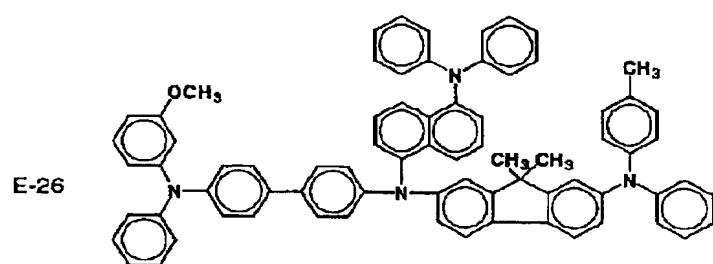
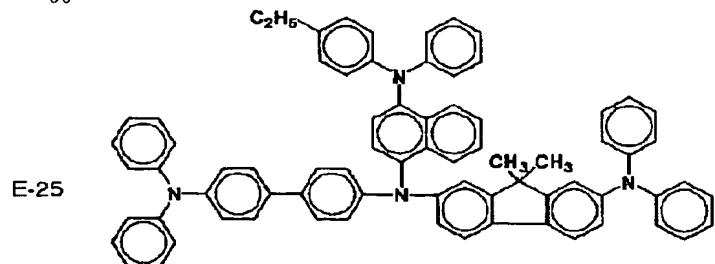
30 【化33】

(29)

55

特開2000-327640

56

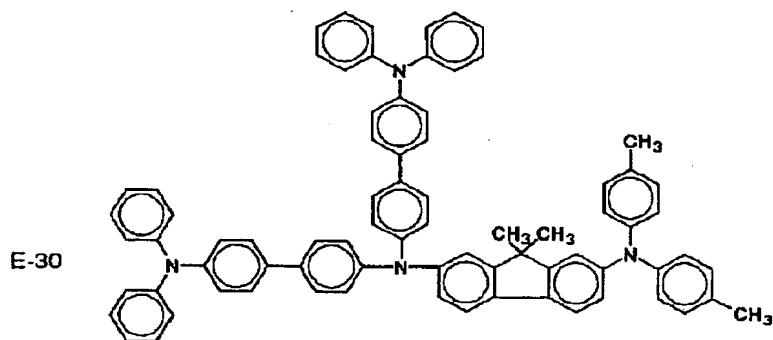
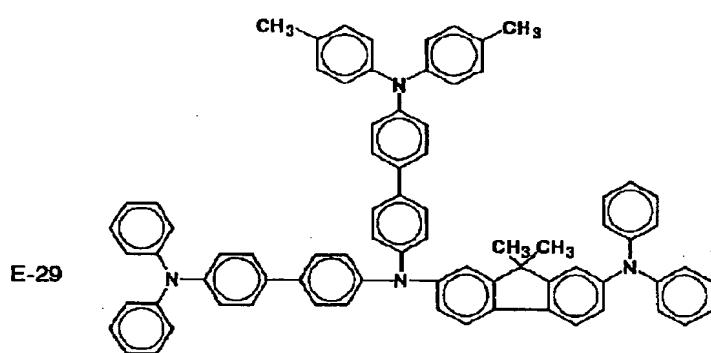
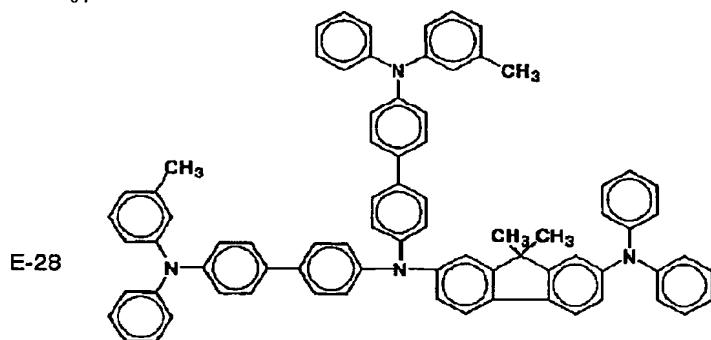


【0055】

【化34】

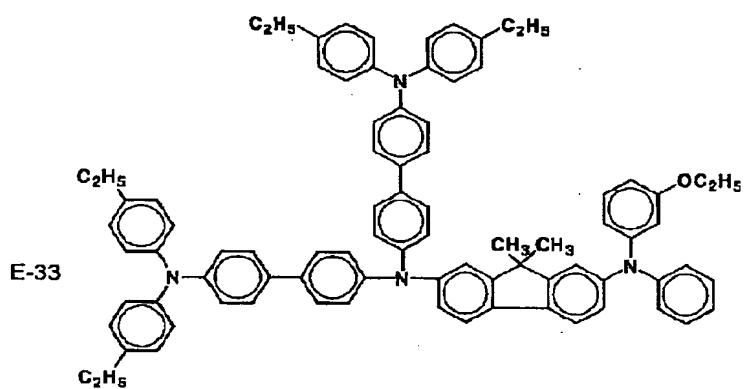
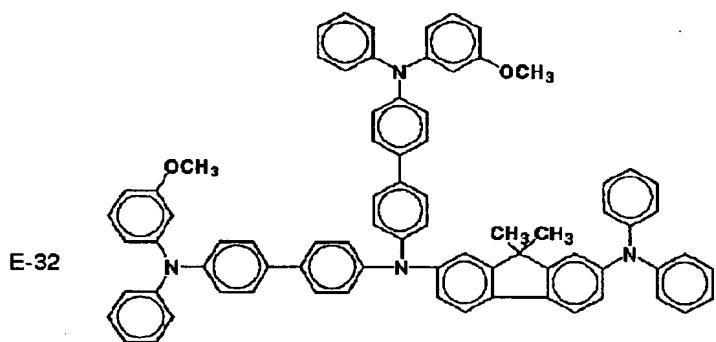
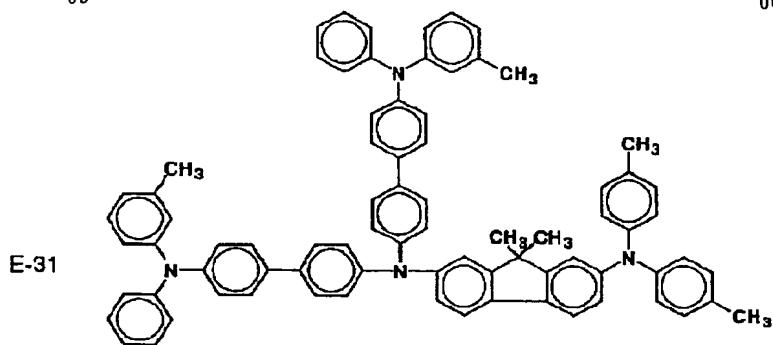
(30)

57



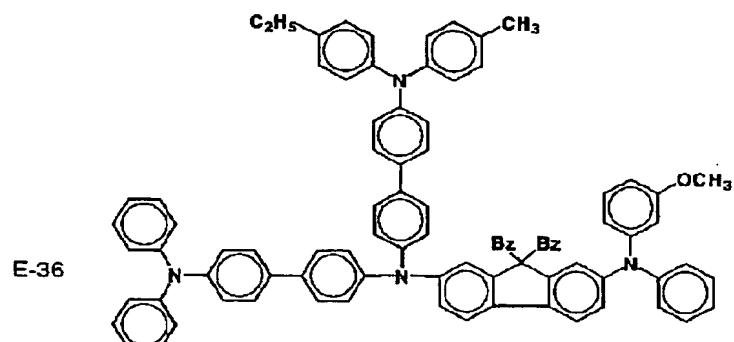
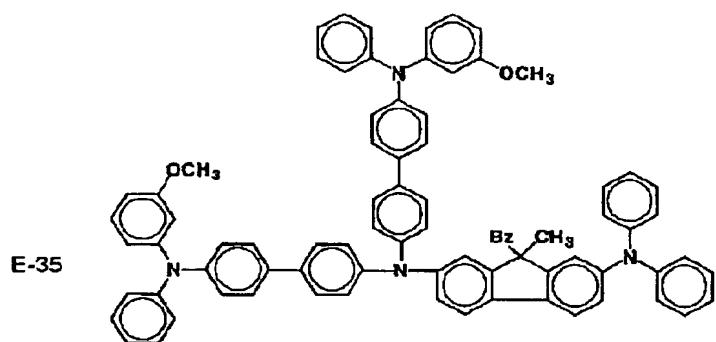
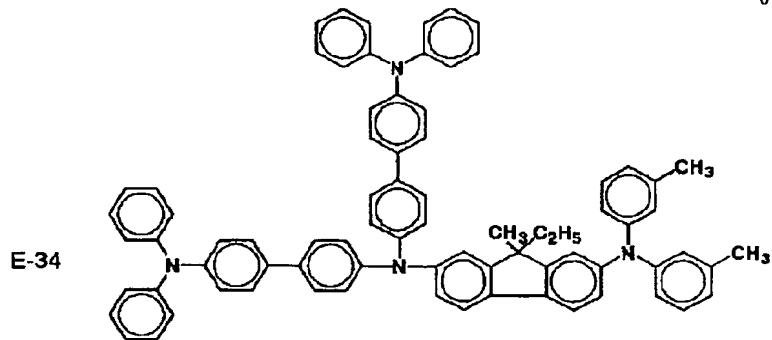
【0056】

【化35】



【0057】

【化36】

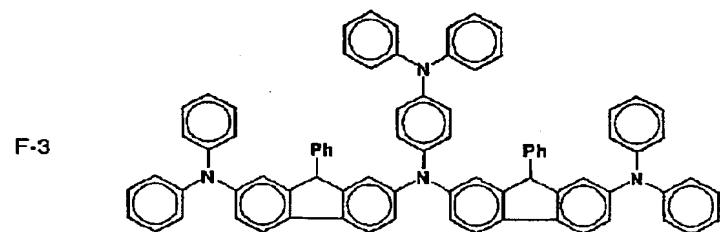
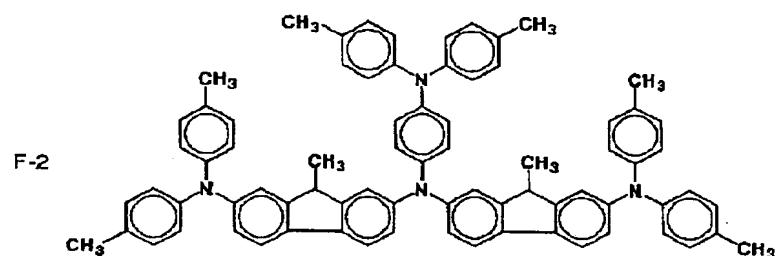
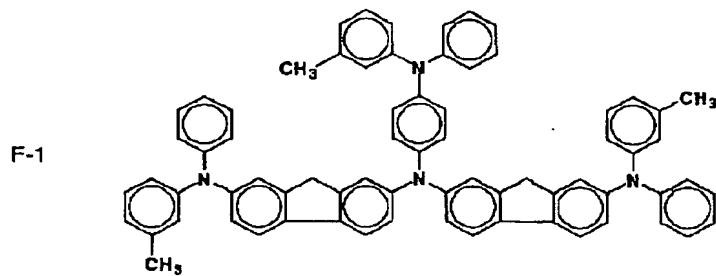


【0058】

【化37】

63  
例示化合物番号

64

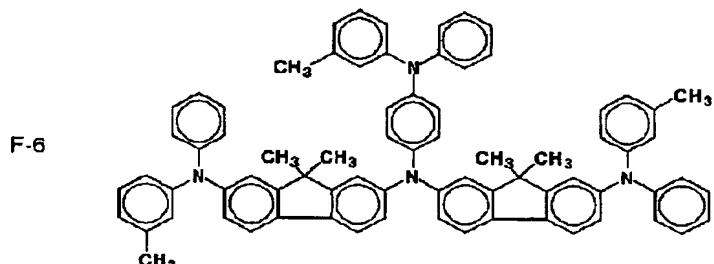
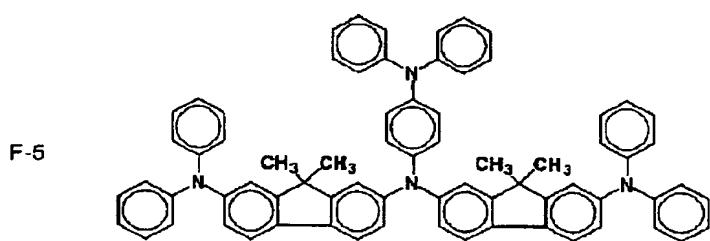
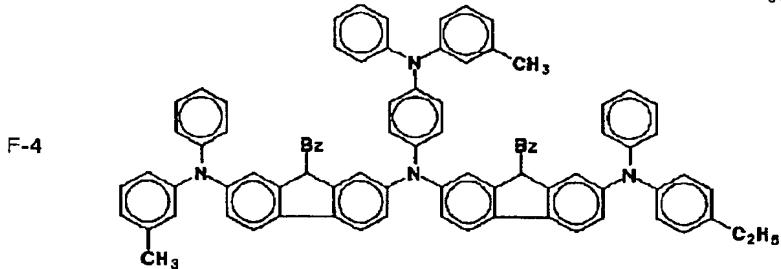


[0059]

30 [化38]

(34)

65

特開2000-327640  
66

【0060】

30 【化39】

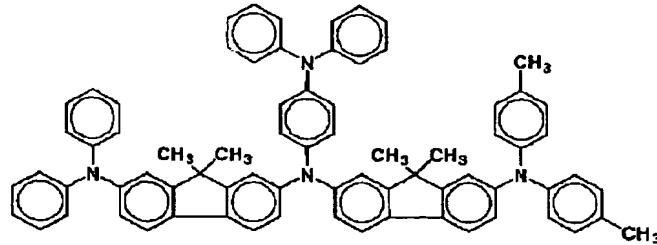
(35)

特開2000-327640

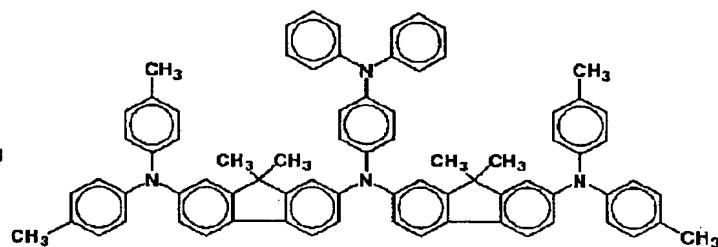
67

68

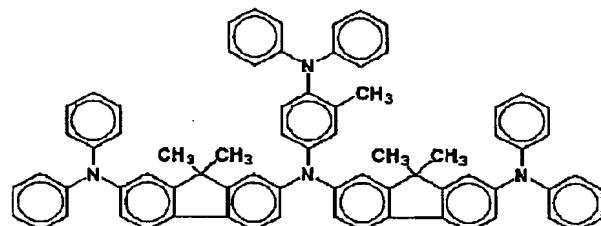
F-7



F-8

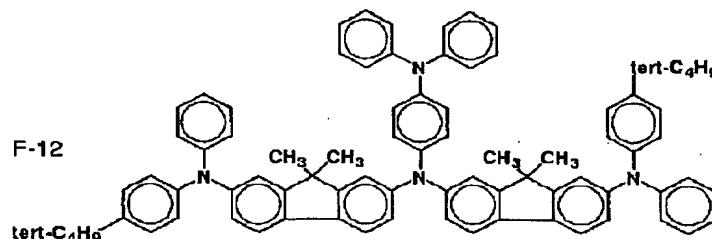
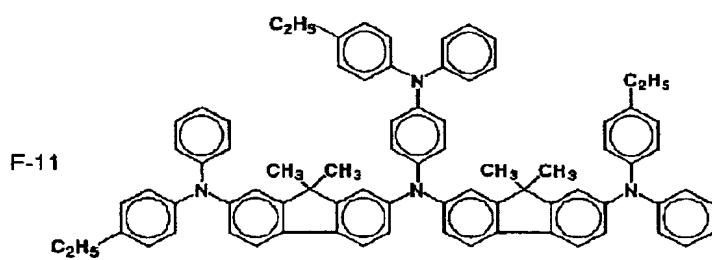
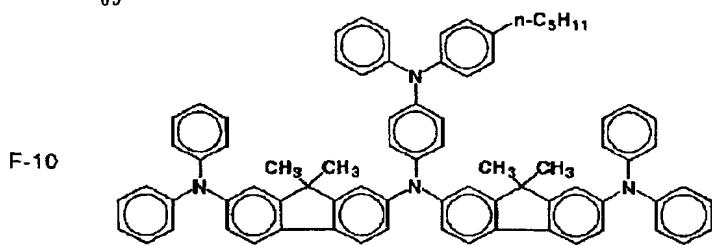


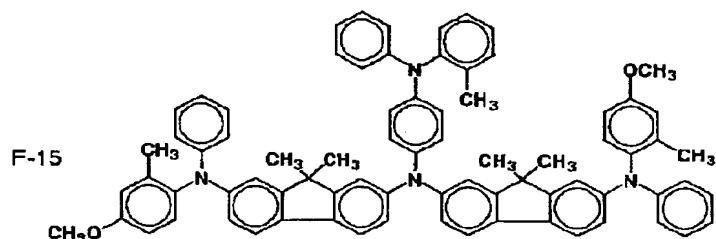
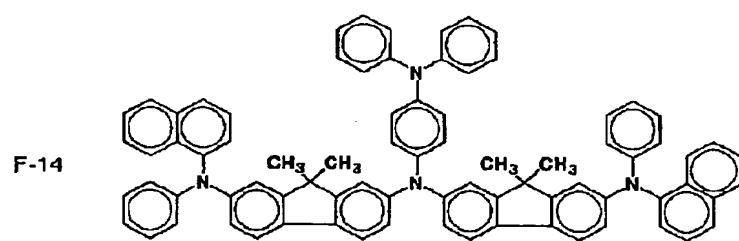
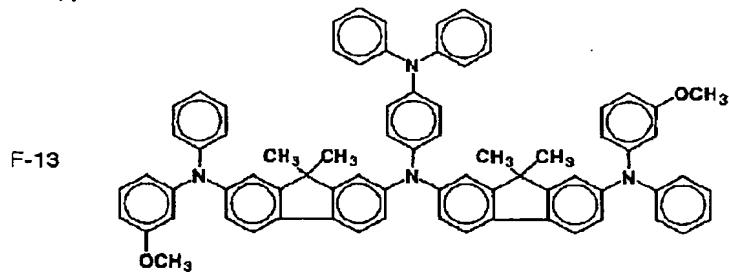
F-9



【0061】

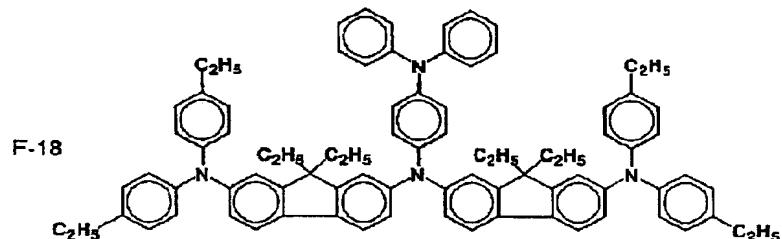
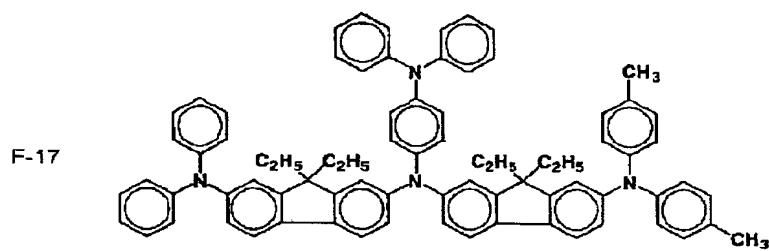
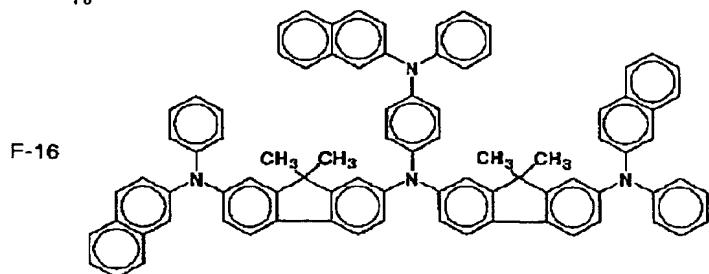
【化40】





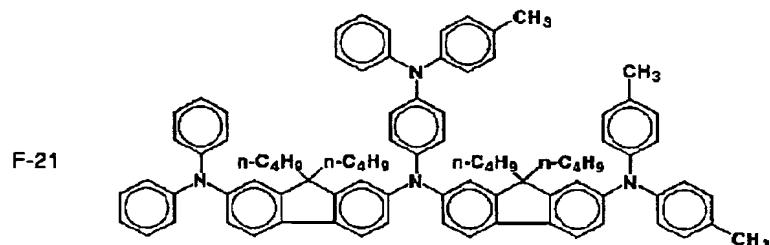
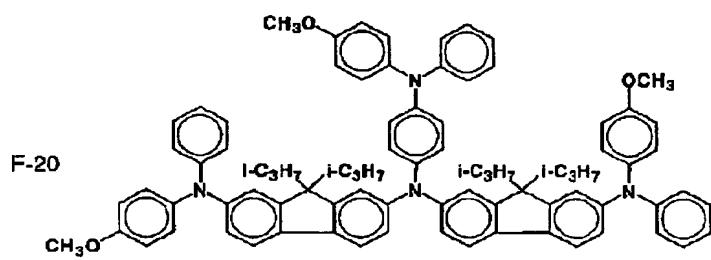
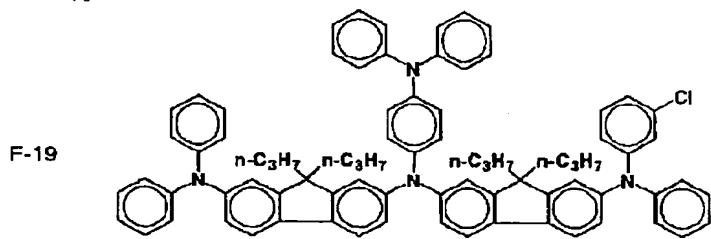
【0063】

【化42】



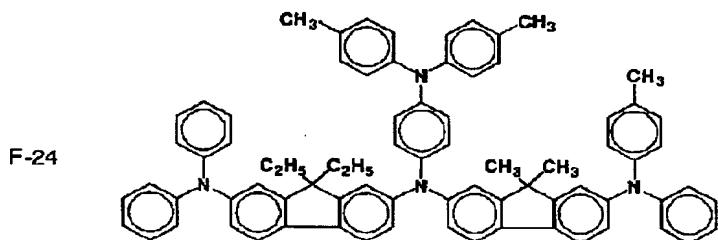
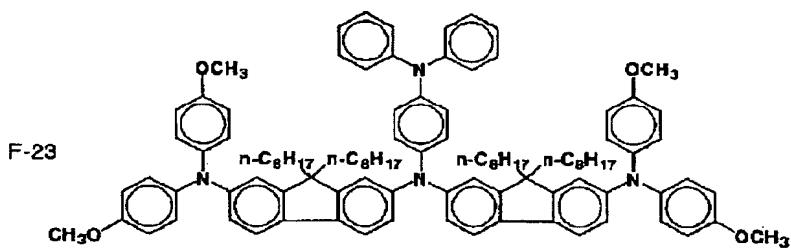
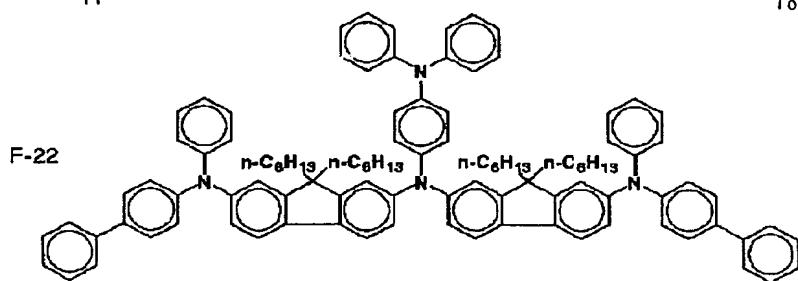
【0064】

【化43】



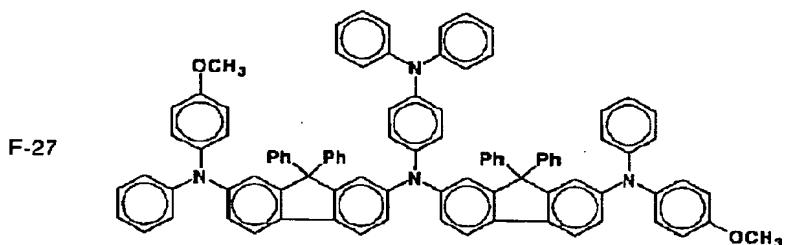
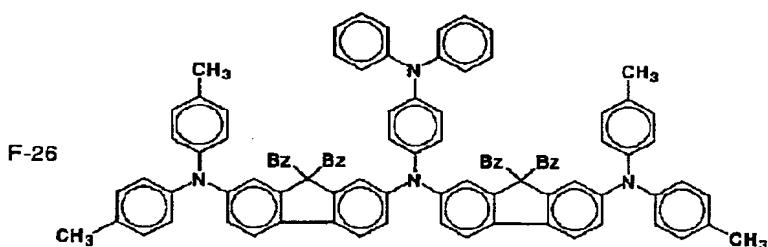
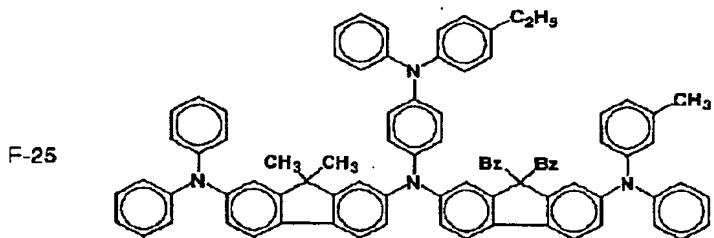
【0065】

【化44】

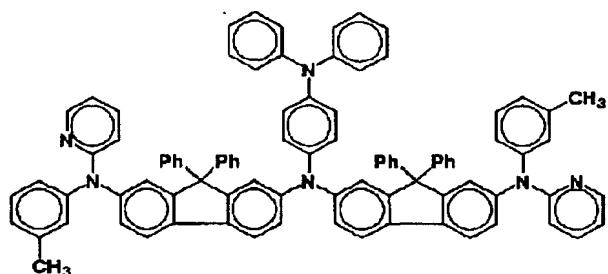


【0066】

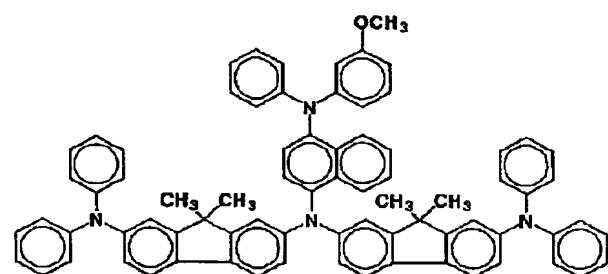
【化45】



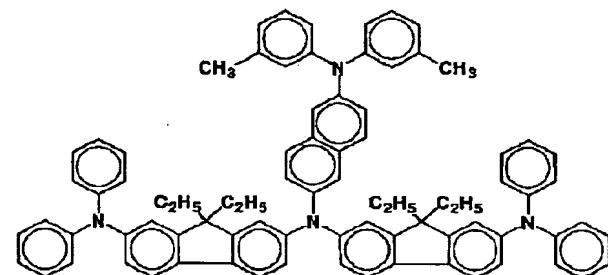
F-28



F-29

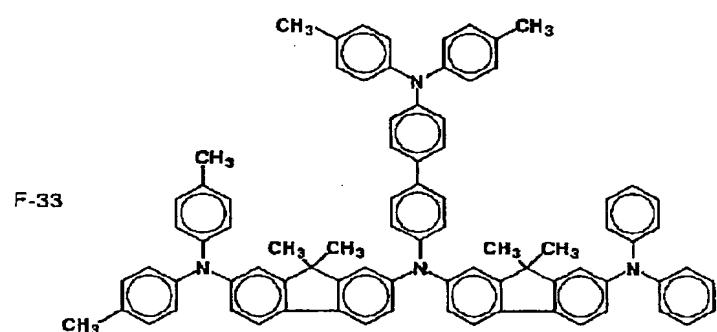
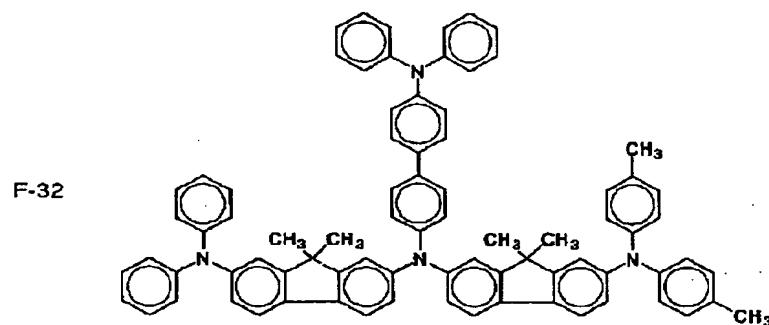
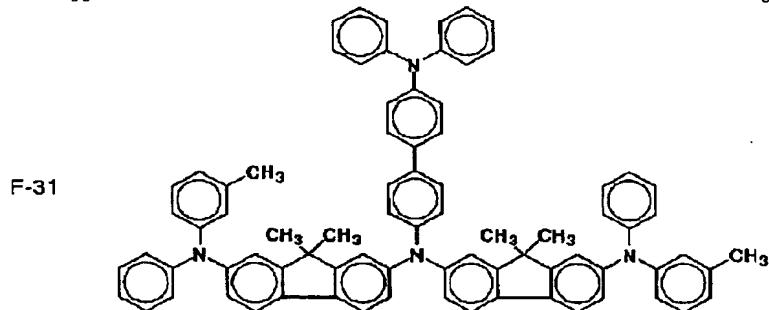


F-30



【0068】

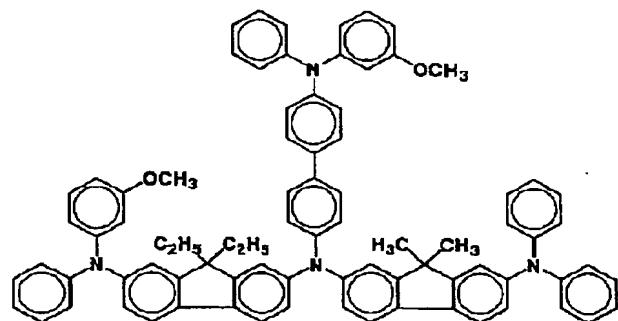
【化47】



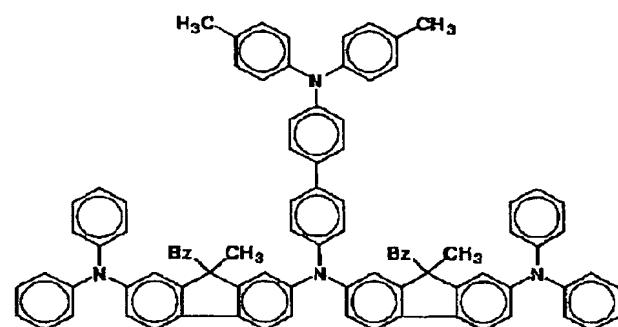
【0069】

【化48】

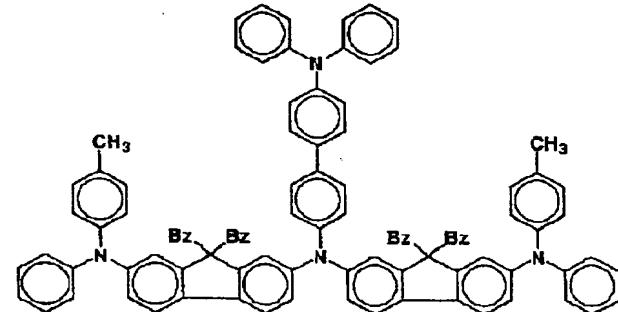
F-34



F-35



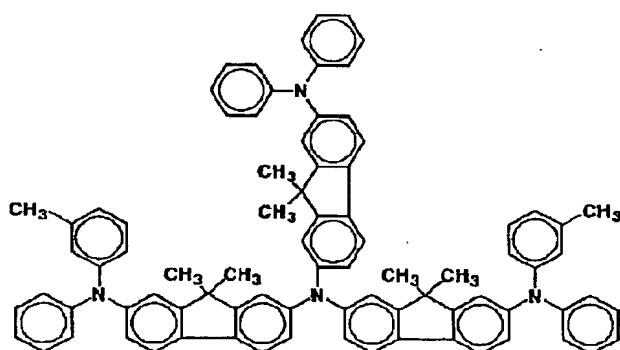
F-36



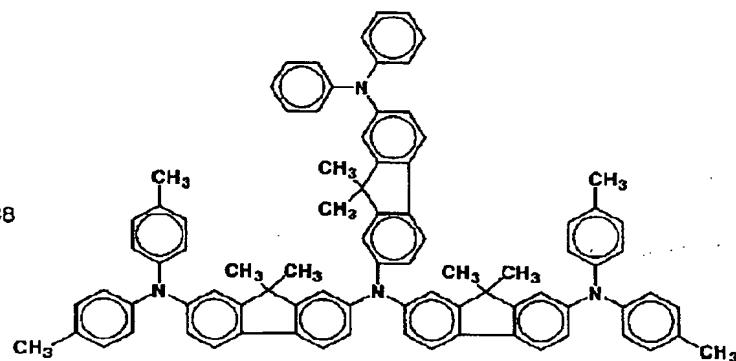
【0070】

【化49】

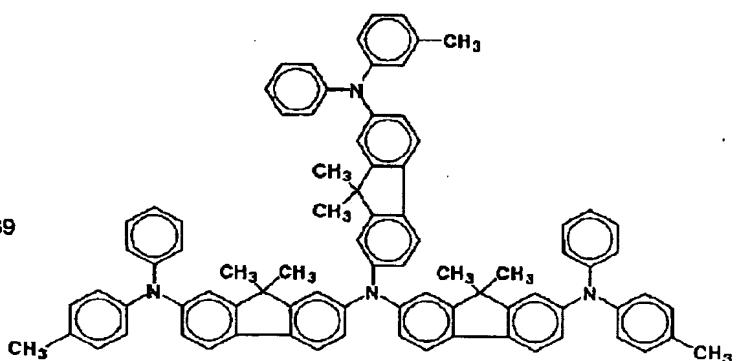
F-37



F-38

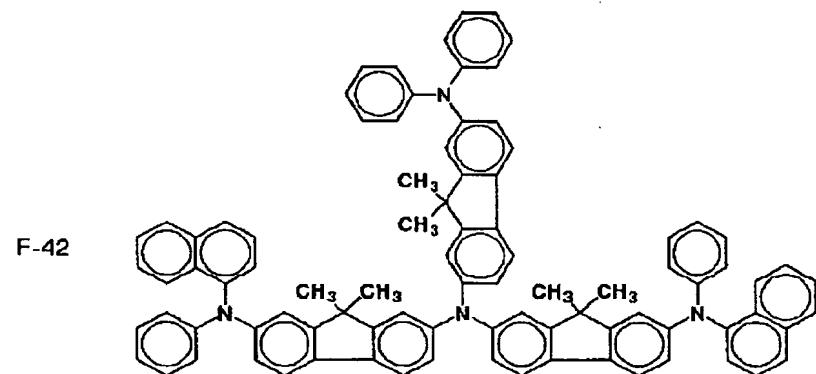
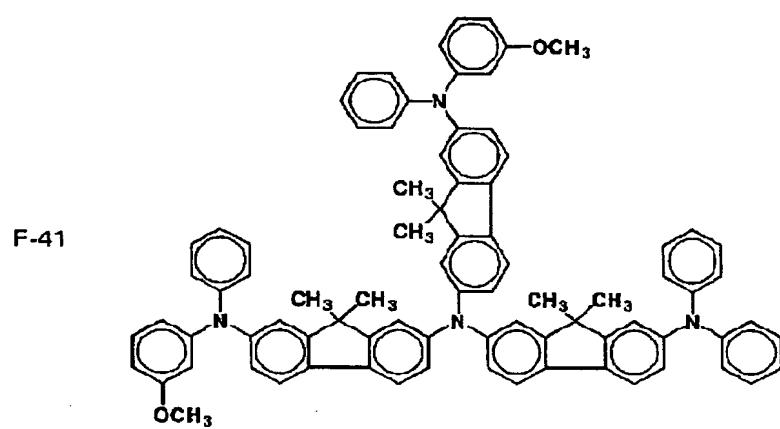
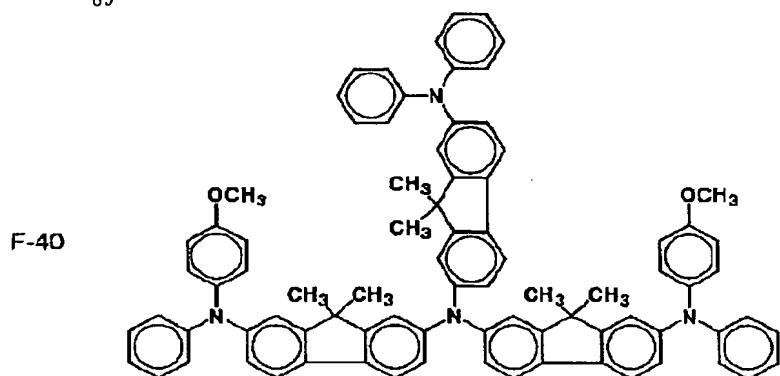


F-39



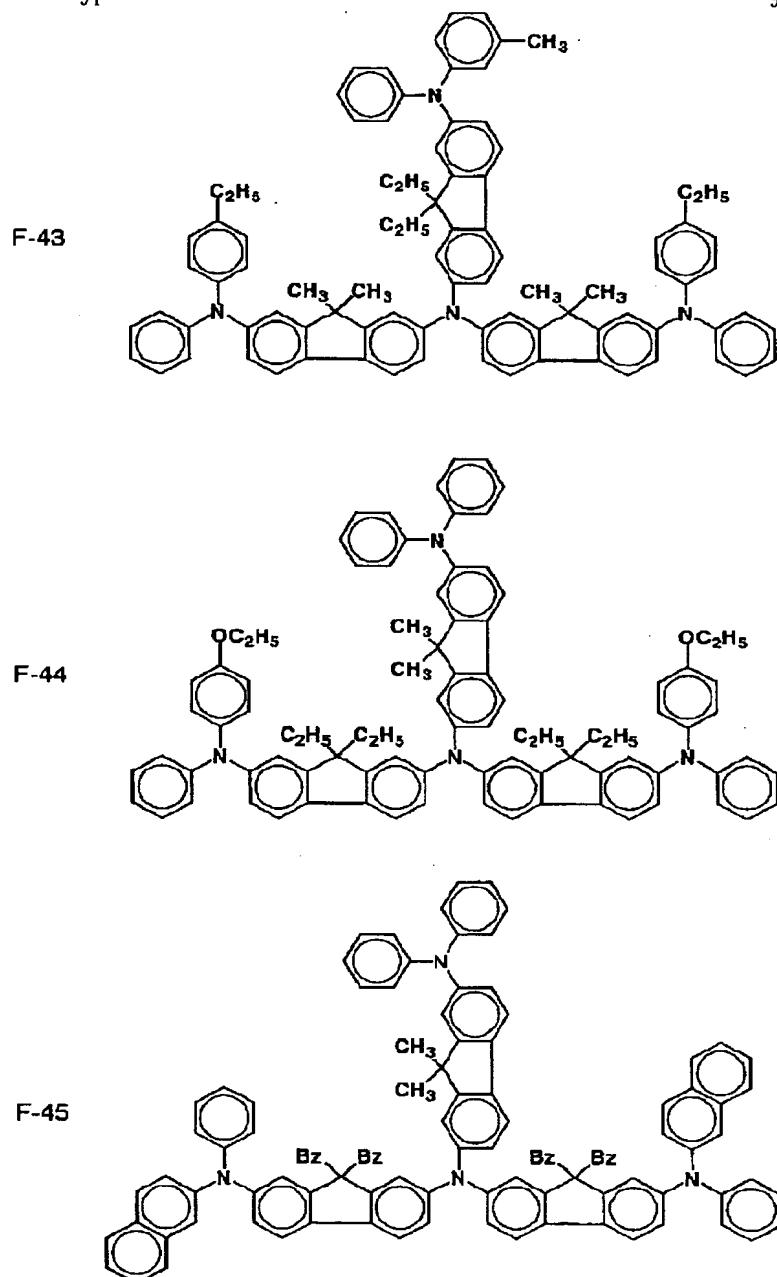
【0071】

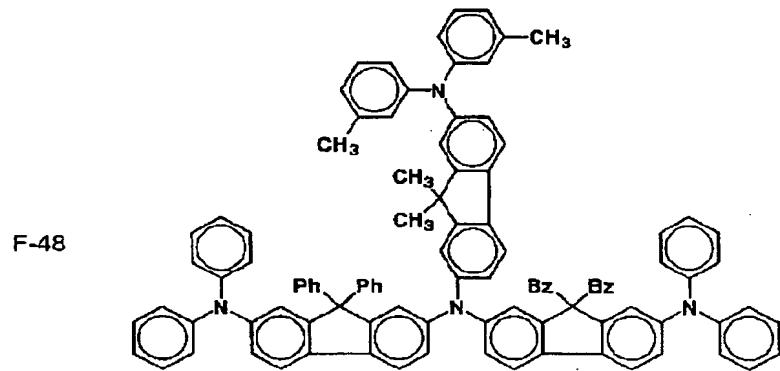
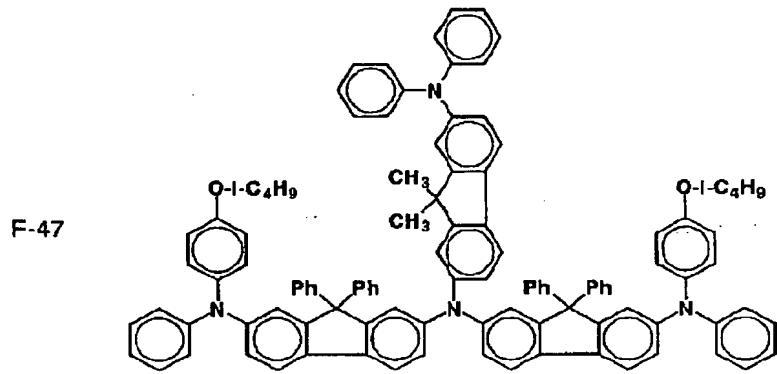
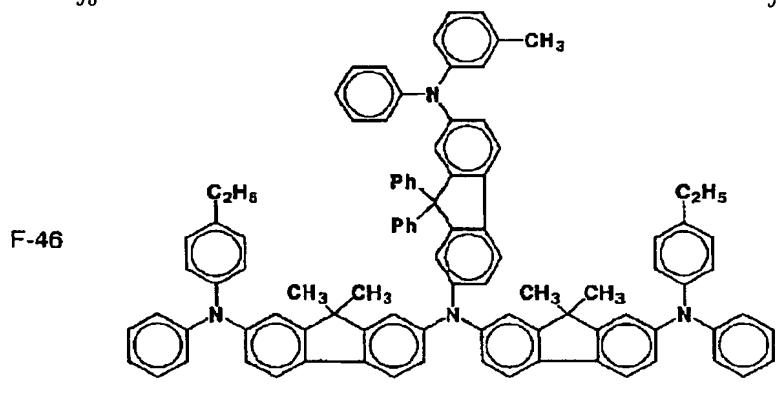
【化50】



【0072】

【化51】



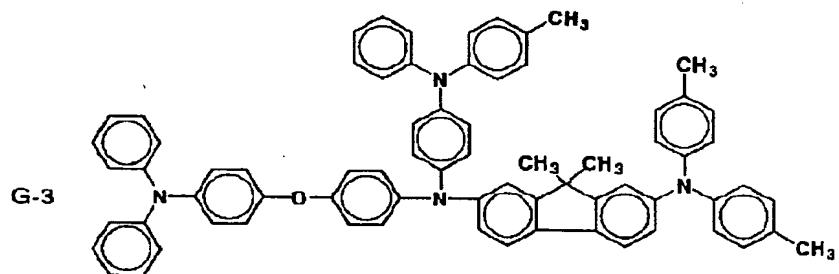
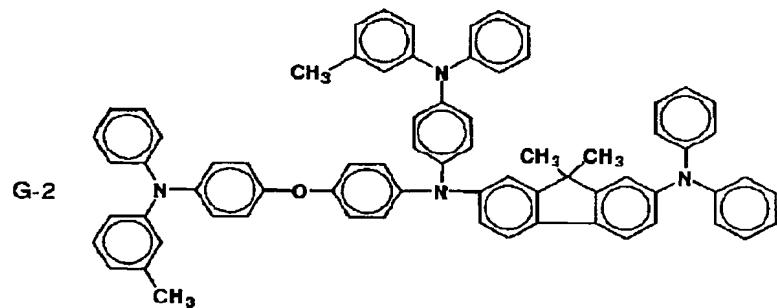
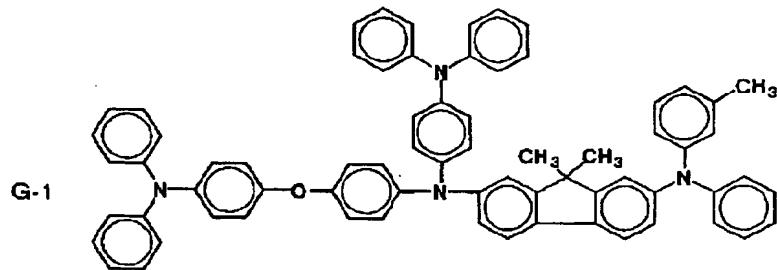


【0074】

【化53】

95  
例示化合物番号

96

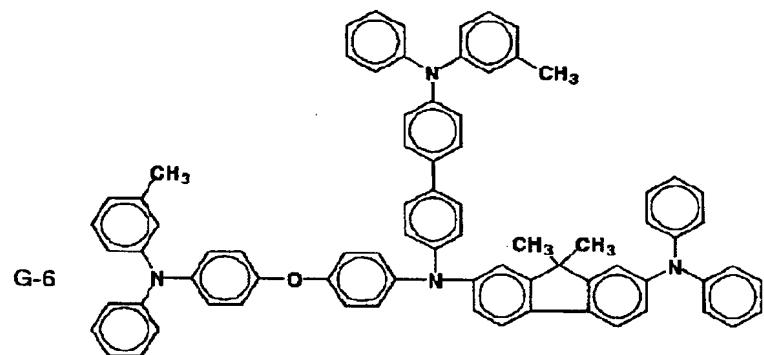
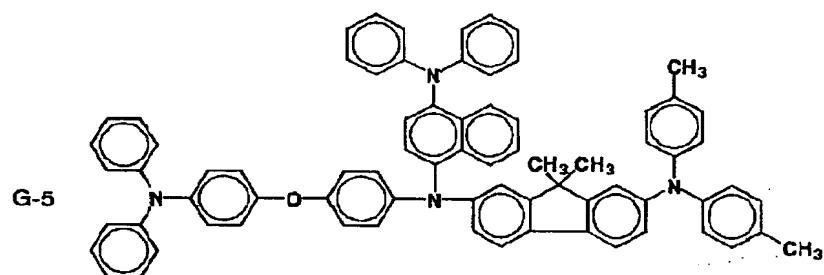
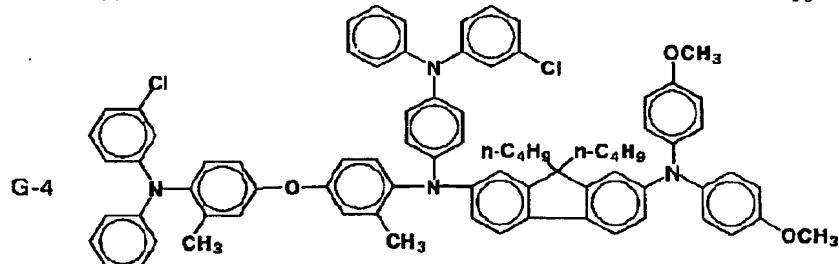


【0075】

【化54】

(50)

97

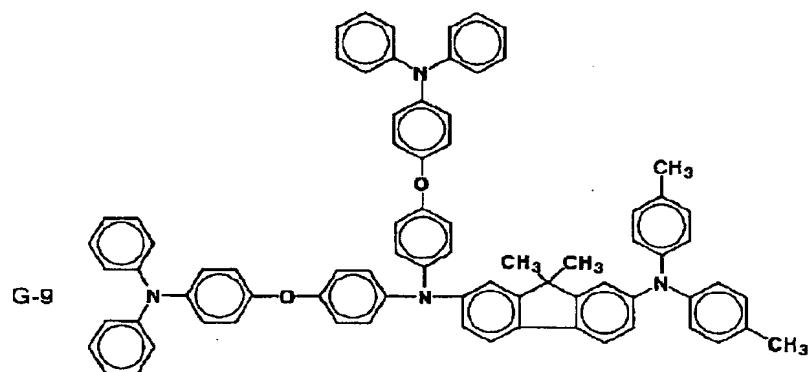
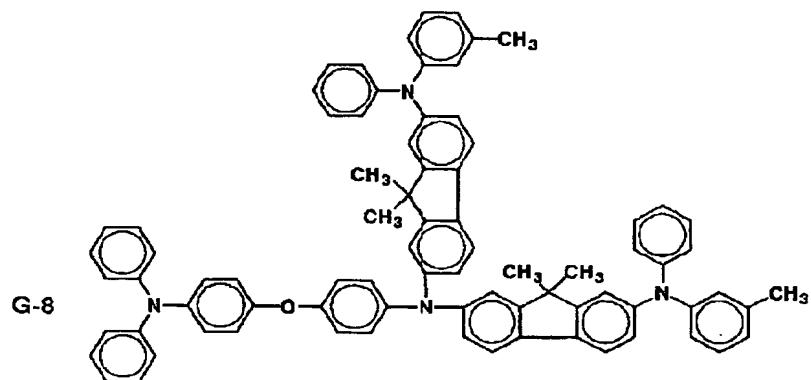
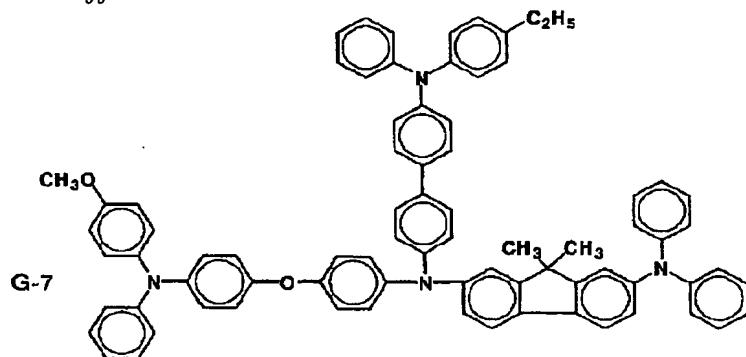


【0076】

【化55】

(51)

99

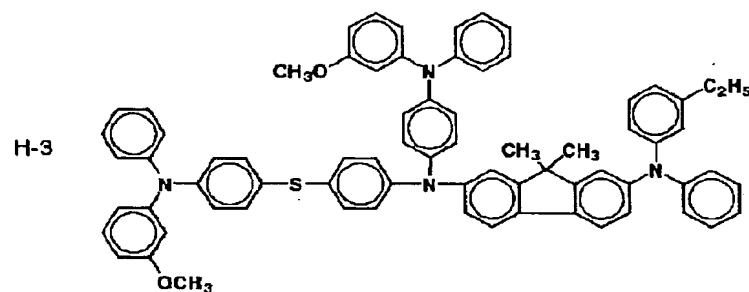
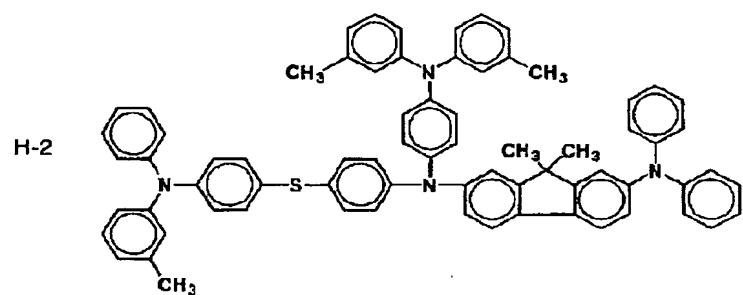
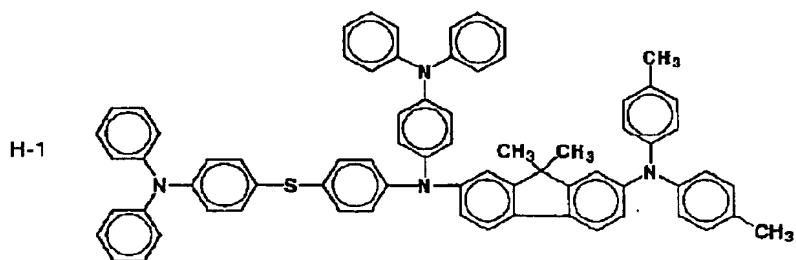


【0077】

【化56】

101  
例示化合物番号

102



【0078】

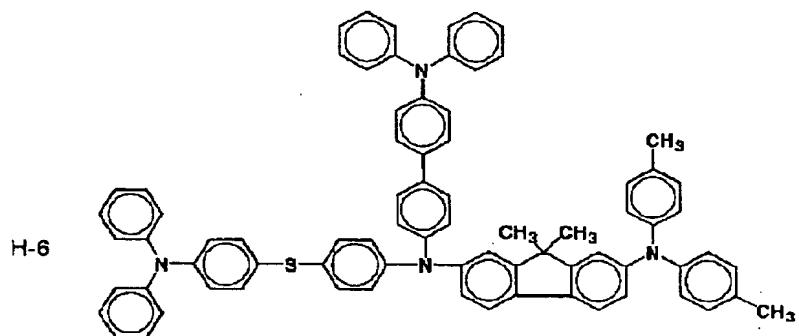
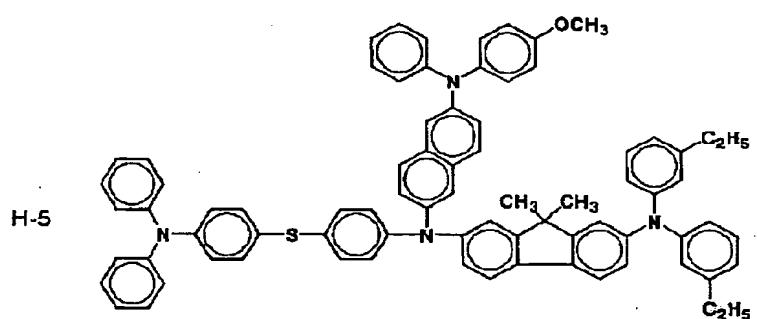
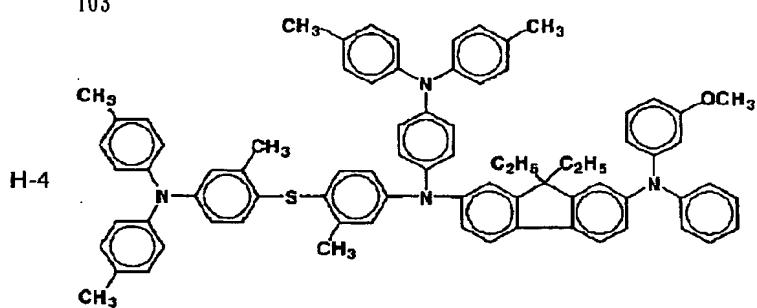
【化57】

(53)

103

特開2000-327640

104

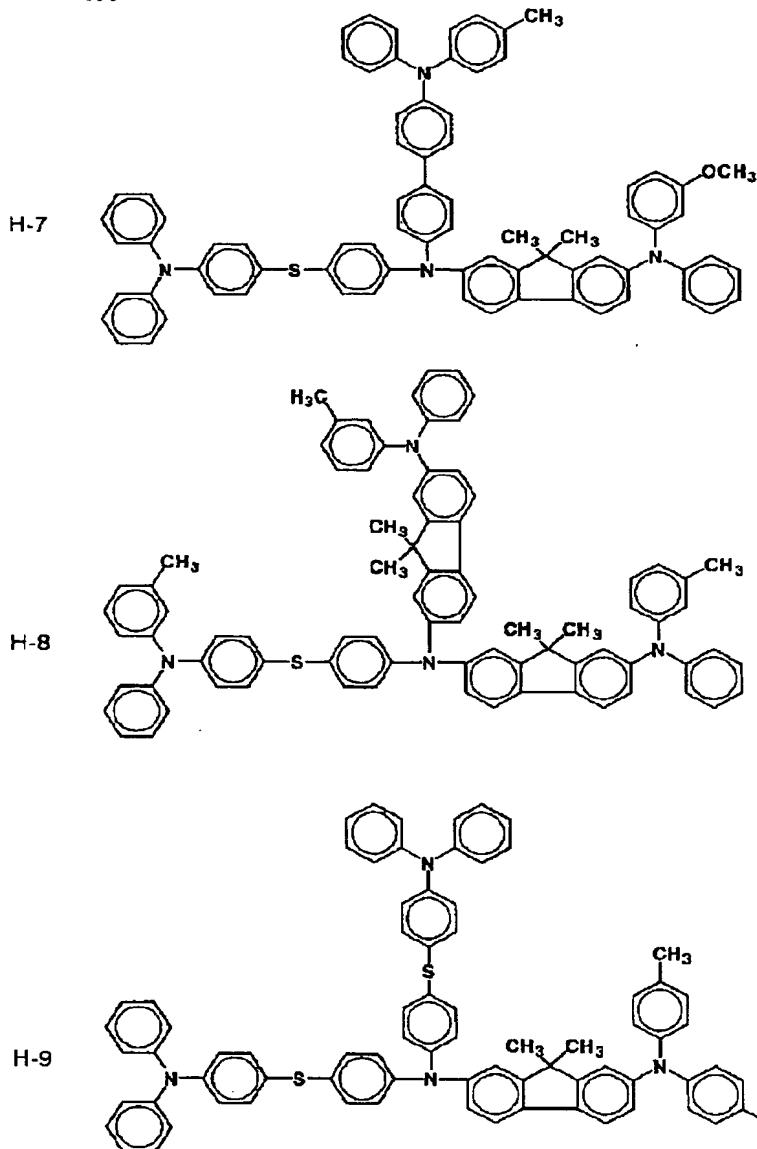


【0079】

【化58】

105

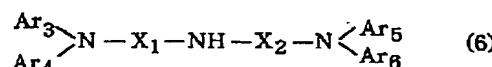
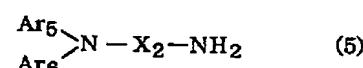
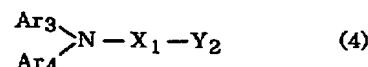
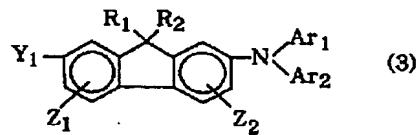
106



【0080】本発明に係る一般式(1)で表される化合物は、其自体公知の方法により製造することができる。すなわち、例えば、2,7-ジハロゲノフルオレン誘導体とHN-Ar<sub>1</sub>-Ar<sub>2</sub>とより製造することができる一般式(3)で表される化合物と、一般式(4)で表される化合物、および一般式(5)で表される化合物を、銅化合物の存在下で反応(ウルマン反応)させることにより製造することができる。また、一般式(3)で表される化合物と、一般式(6)で表される化合物を、銅化合物の存在下で反応(ウルマン反応)させることにより製造することもできる。

【0081】

【化59】



〔式中、Y<sub>1</sub>およびY<sub>2</sub>はハロゲン原子を表し、Ar<sub>1</sub>～Ar<sub>6</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は一般式(1)と同じ意味を表す。〕

上式中、Y<sub>1</sub> および Y<sub>2</sub> はハロゲン原子を表し、好ましくは、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、より好ましくは、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

【0082】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1) 例示化合物番号A-1の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-[N, N-ジ(4'-メチルフェニル)アミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレン10. 3 g、N, N-ジ[4-(N', N'-ジフェニルアミノ)フェニル]アミン10 g、金属銅粉10 g、および無水炭酸カリウム20 gをo-ジクロロベンゼン(100 g)中、190°Cで8時間攪拌した。反応混合物を100°Cに冷却後、熱濾過した後、濾液にメタノール(200 g)を加え、析出した淡黄色の固体を濾過、乾燥した。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10<sup>-6</sup> torr)で昇華精製(350°C)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号A-1の化合物を12. 3 g得た。

ガラス転移温度113°C

【0083】(実施例2) 例示化合物番号A-2の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-(N, N-ジフェニルアミノ)-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレン9. 7 g、N, N-ジ[4-(N', N'-ジ[4'-メチルフェニル]アミノ)フェニル]アミン11 g、金属銅粉10 g、および無水炭酸カリウム20 gをo-ジクロロベンゼン(100 g)中、190°Cで8時間攪拌した。反応混合物を100°Cに冷却後、熱濾過した後、濾液にメタノール(200 g)を加え、析出した淡黄色の固体を濾過、乾燥した。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10<sup>-6</sup> torr)で昇華精製(350°C)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号A-2の化合物を12. 5 g得た。

ガラス転移温度122°C

【0084】(実施例3) 例示化合物番号A-3の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-[N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレン10. 2 g、N-[4-(N', N'-ジフェニルアミノ)フェニル]-N-[4-(N', N'-ジ[3'-メチルフェニル]アミノ)フェニル]アミン10. 6 g、金属銅粉10 g、および無水炭酸カリウム20 gをo-ジクロロベンゼン(100 g)中、190°Cで8時間攪拌した。反応混合物を10

10

0°Cに冷却後、熱濾過した後、濾液にメタノール(200 g)を加え、析出した淡黄色の固体を濾過、乾燥した。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10<sup>-6</sup> torr)で昇華精製(350°C)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号A-3の化合物を12. 3 g得た。

ガラス転移温度113°C

【0085】(実施例4) 例示化合物番号A-10の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-[N-(1'-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレン10. 7 g、N, N-ジ[4-(N'-[3'-メチルフェニル]-N'-フェニルアミノ)フェニル]アミン10. 6 g、金属銅粉10 g、および無水炭酸カリウム20 gをo-ジクロロベンゼン(100 g)中、190°Cで8時間攪拌した。反応混合物を100°Cに冷却後、熱濾過した後、濾液にメタノール(200 g)を加え、析出した淡黄色の固体を濾過、乾燥した。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10<sup>-6</sup> torr)で昇華精製(350°C)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号A-10の化合物を11. 8 g得た。

ガラス転移温度125°C

【0086】(実施例5) 例示化合物番号A-18の化合物の製造

実施例3において、N-[4-(N', N'-ジフェニルアミノ)フェニル]-N-[4-(N", N"-ジ[3'-メチルフェニル]アミノ)フェニル]アミンを使用する代わりに、N-[4-(N', N'-ジフェニルアミノ)フェニル]-N-[4'-(N"-フェノキサジニル)フェニル]アミンを使用した以外は、実施例3に記載の方法に従い、例示化合物番号A-18の化合物を製造した。

ガラス転移温度128°C

【0087】(実施例6) 例示化合物番号A-19の化合物の製造

実施例4において、2-[N-(1'-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用する代わりに、2-(N-カルバゾリル)-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例4に記載の方法に従い、例示化合物番号A-19の化合物を製造した。

ガラス転移温度122°C

【0088】(実施例7) 例示化合物番号B-4の化合物の製造

実施例1において、N, N-ジ[4-(N', N'-ジ

20

20

20

30

40

50

フェニルアミノ)フェニル]アミンを使用する代わりに、N-[4-(N',N'-ジフェニルアミノ)-1-ナフチル]-N-[4'-(N',N'-ジフェニルアミノ)フェニル]アミンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号B-4の化合物を製造した。

ガラス転移温度125℃

【0089】(実施例8) 例示化合物番号C-1の化合物の製造

実施例3において、N-[4-(N',N'-ジフェニルアミノ)フェニル]-N-[4-(N',N'-ジ[3'-メチルフェニル]アミノ)フェニル]アミンを使用する代わりに、N-[5-(N',N'-ジフェニルアミノ)-1-ナフチル]-N-[4'-(N',N'-ジフェニルアミノ)フェニル]アミンを使用した以外は、実施例3に記載の方法に従い、例示化合物番号C-1の化合物を製造した。

ガラス転移温度118℃

【0090】(実施例9) 例示化合物番号D-3の化合物の製造

実施例3において、N-[4-(N',N'-ジフェニルアミノ)フェニル]-N-[4-(N',N'-ジ[3'-メチルフェニル]アミノ)フェニル]アミンを使用する代わりに、N-[6-(N'-[3'-メチルフェニル]-N'-フェニルアミノ)-2-ナフチル]-N-[4'-(N'-[3'-メチルフェニル]-N'-フェニルアミノ)フェニル]アミンを使用した以外は、実施例3に記載の方法に従い、例示化合物番号D-3の化合物を製造した。

ガラス転移温度128℃

【0091】(実施例10) 例示化合物番号E-4の化合物の製造

実施例3において、N-[4-(N',N'-ジフェニルアミノ)フェニル]-N-[4-(N',N'-ジ[3'-メチルフェニル]アミノ)フェニル]アミンを使用する代わりに、N-[4-(N'-[3'-メチルフェニル]-N'-フェニルアミノ)-4'-ビフェニル]-N-[4'-(N'-[3'-メチルフェニル]-N'-フェニル)アミノフェニル]アミンを使用した以外は、実施例3に記載の方法に従い、例示化合物番号E-4の化合物を製造した。

ガラス転移温度135℃

【0092】(実施例11) 例示化合物番号E-10の化合物の製造

実施例1において、N,N-ジ[4-(N',N'-ジフェニルアミノ)フェニル]アミンを使用する代わりに、N-[4-(N'-[3'-メチルフェニル]-N'-フェニルアミノ)-4'-ビフェニル]-N-[4'-(N'-[3'-メチルフェニル]-N'-フェニル)アミノフェニル]アミンを使用した以外

は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号E-10の化合物を製造した。

ガラス転移温度133℃

【0093】(実施例12) 例示化合物番号E-17の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-[N,N-ジフェニルアミノ]-9,9-ジエチル-9H-7-ヨードフルオレン10.3g、N-[4-(N',N'-ジフェニルアミノ)-4'-ビフェニル]-N-[4'-(N'-カルバゾリル)フェニル]アミン11.5g、金属銅粉10g、および無水炭酸カリウム20gをo-ジクロロベンゼン(100g)中、190℃で8時間攪拌した。反応混合物を100℃に冷却後、熱濾過した後、濾液にメタノール(200g)を加え、析出した淡黄色の固体を濾過、乾燥した。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10<sup>-6</sup> torr)で昇華精製(350℃)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号E-17の化合物を12g得た。

ガラス転移温度138℃

【0094】(実施例13) 例示化合物番号E-25の化合物の製造

実施例2において、N,N-ジ[4-(N',N'-ジ(4'-メチルフェニルアミノ)フェニル]アミンを使用する代わりに、N-[4-(N',N'-ジフェニルアミノ)-4'-ビフェニル]-N-[4'-(N'-[4'-エチルフェニル]-N'-フェニル)-1-ナフチル]アミンを使用した以外は、実施例2に記載の方法に従い、例示化合物番号E-25の化合物を製造した。

ガラス転移温度134℃

【0095】(実施例14) 例示化合物番号E-28の化合物の製造

実施例2において、N,N-ジ[4-(N',N'-ジ(4'-メチルフェニルアミノ)フェニル]アミンを使用する代わりに、N,N-ジ[4-(N'-[3'-メチルフェニル]-N'-フェニルアミノ)-4'-ビフェニル]アミンを使用した以外は、実施例2に記載の方法に従い、例示化合物番号E-28の化合物を製造した。

ガラス転移温度145℃

【0096】(実施例15) 例示化合物番号E-31の化合物の製造

実施例1において、N,N-ジ[4-(N',N'-ジフェニルアミノ)フェニル]アミンを使用する代わりに、N,N-ジ[4-(N'-[3'-メチルフェニル]-N'-フェニルアミノ)-4'-ビフェニル]アミンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号E-31の化合物を製造した。

ガラス転移温度 142℃

【0097】(実施例16) 例示化合物番号F-5の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-(N,N-ジフェニルアミノ)-9,9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレン9.7g、4-(N,N-ジフェニルアミノ)アニリン2.6g、金属銅粉10g、および無水炭酸カリウム20gをo-ジクロロベンゼン(100g)中、190℃で8時間攪拌した。反応混合物を100℃に冷却後、熱濾過した後、濾液にメタノール(200g)を加え、析出した淡黄色の固体を濾過、乾燥した。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10<sup>-6</sup> torr)で昇華精製(350℃)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号F-5の化合物を7.5g得た。

ガラス転移温度 140℃

【0098】(実施例17) 例示化合物番号F-7の化合物の製造

実施例1において、N,N-ジ[4-(N',N'-ジフェニルアミノ)フェニル]アミンを使用する代わりに、N-[4-(N',N'-ジフェニルアミノ)フェニル]-N-[2-(N",N"-ジフェニルアミノ)-9',9'-ジメチル-9'H-7'-フルオレン]アミンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号F-7の化合物を製造した。

ガラス転移温度 138℃

【0099】(実施例18) 例示化合物番号F-8の化合物の製造

実施例16において、2-(N,N-ジフェニルアミノ)-9,9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用する代わりに、2-[N,N-ジ(4'-メチルフェニル)アミノ]-9,9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例16に記載の方法に従い、例示化合物番号F-8の化合物を製造した。

ガラス転移温度 144℃

【0100】(実施例19) 例示化合物番号F-13の化合物の製造

実施例16において、2-(N,N-ジフェニルアミノ)-9,9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用する代わりに、2-[N-(3'-メトキシフェニル)-N-フェニルアミノ]-9,9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例16に記載の方法に従い、例示化合物番号F-13の化合物を製造した。

ガラス転移温度 141℃

【0101】(実施例20) 例示化合物番号F-14の化合物の製造

実施例16において、2-(N,N-ジフェニルアミ

ノ)-9,9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用する代わりに、2-[N-(1'-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-9,9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例16に記載の方法に従い、例示化合物番号F-14の化合物を製造した。

ガラス転移温度 148℃

【0102】(実施例21) 例示化合物番号F-18の化合物の製造

実施例16において、2-(N,N-ジフェニルアミノ)-9,9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用する代わりに、2-[N,N-ジ(4'-エチルフェニル)アミノ]-9,9-ジエチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例16に記載の方法に従い、例示化合物番号F-18の化合物を製造した。

ガラス転移温度 150℃

【0103】(実施例22) 例示化合物番号F-31の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-[N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]-9,9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレン10g、4-(N,N-ジフェニルアミノ)-4'-ビフェニルアミン3.3g、金属銅粉10g、および無水炭酸カリウム20gをo-ジクロロベンゼン(100g)中、190℃で8時間攪拌した。反応混合物を100℃に冷却後、熱濾過した後、濾液にメタノール(200g)を加え、析出した淡黄色の固体を濾過、乾燥した。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10<sup>-6</sup> torr)で昇華精製(400℃)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号F-31の化合物を7.2g得た。

ガラス転移温度 151℃

【0104】(実施例23) 例示化合物番号F-33の化合物の製造

実施例2において、N,N-ジ[4-(N',N'-ジ(4'-メチルフェニル)アミノ)フェニル]アミンを使用する代わりに、N-[4-(N',N'-ジ[4"-メチルフェニル]アミノ)-4'-ビフェニル]-N-[2"--(N",N"-ジ[4"-メチルフェニル]アミノ)-9",9"-ジメチル-9'H-7"-フルオレン]アミンを使用した以外は、実施例2に記載の方法に従い、例示化合物番号F-33の化合物を製造した。

ガラス転移温度 156℃

【0105】(実施例24) 例示化合物番号F-37の化合物の製造

実施例22において、4-(N,N-ジフェニルアミノ)-4'-ビフェニルアミンを使用する代わりに、2

– [N, N–ジ(4’–メチルフェニル)アミノ]–9, 9–ジメチル–9H–7–アミノフルオレンを使用した以外は、実施例22に記載の方法に従い、例示化合物番号F–37の化合物を製造した。

ガラス転移温度160°C

【0106】(実施例25) 例示化合物番号F–40の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2–[N–(4’–メトキシフェニル)–N–フェニルアミノ]–9, 9–ジメチル–9H–7–ヨードフルオレン10g、2–(N, N–ジフェニルアミノ)–9, 9–ジメチル–9H–7–アミノフルオレン3.7g、金属銅粉10g、および無水炭酸カリウム20gをo–ジクロロベンゼン(100g)中、190°Cで8時間攪拌した。反応混合物を100°Cに冷却後、熱濾過した後、濾液にメタノール(200g)を加え、析出した淡黄色の固体を濾過、乾燥した。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn–ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下( $10^{-6}$  torr)で昇華精製(400°C)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号F–40の化合物を6.9g得た。

ガラス転移温度162°C

【0107】(実施例26) 例示化合物番号F–42の化合物の製造

実施例25において、2–[N–(4’–メトキシフェニル)–N–フェニルアミノ]–9, 9–ジメチル–9H–7–ヨードフルオレンを使用する代わりに、2–[N–(1’–ナフチル)–N–フェニルアミノ]–9, 9–ジメチル–9H–7–ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例25に記載の方法に従い、例示化合物番号F–42の化合物を製造した。

ガラス転移温度165°C

【0108】(実施例27) 例示化合物番号G–8の化合物の製造

実施例22において、4–(N, N–ジフェニルアミノ)–4’–ビフェニルアミンを使用する代わりに、4–[4’–(N, N–ジフェニルアミノ)フェニルオキシ]アニリンを使用した以外は、実施例22に記載の方法に従い、例示化合物番号G–8の化合物を製造した。

ガラス転移温度128°C

【0109】(応用例1) 厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を $3 \times 10^{-6}$  Torrに減圧した。まず、ITO透明電極上に、例示化合物番号A–1の化合物を、蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、トリス(8–キノリノラート)アルミニウムを、蒸着速度0.2nm/secで50nm

の厚さに蒸着し、電子注入輸送層を兼ねた発光層とした。さらにその上に、陰極として、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、50°C、乾燥雰囲気下、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で連続駆動させた。初期には、6.5V、輝度580cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が確認された。輝度の半減期は540時間であった。

【0110】(応用例2~7) 応用例1において、正孔注入輸送層の形成に際して、例示化合物番号A–1の化合物を使用する代わりに、例示化合物番号A–10の化合物(応用例2)、例示化合物番号B–4の化合物(応用例3)、例示化合物番号E–4の化合物(応用例4)、例示化合物番号E–31の化合物(応用例5)、例示化合物番号F–8の化合物(応用例6)、例示化合物番号F–31の化合物(応用例7)を使用した以外は、応用例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。各素子からは緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を第1表に示した。

【0111】(比較例1~2) 応用例1において、正孔注入輸送層の形成に際して、例示化合物番号A–1の化合物を使用する代わりに、4, 4’–ビス[N–フェニル–N–(3’–メチルフェニル)アミノ]ビフェニル(比較例1)、9, 9–ジメチル–2, 7–ビス(N, N–ジフェニルアミノ)フルオレン(比較例2)を使用した以外は、応用例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。各素子からは緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を第1表に示した。

【0112】

【表1】

第1表

有機電界 発光素子	初期特性(50°C)		半減期 (50°C) (hr)
	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	
応用例2	580	6.8	540
応用例3	580	6.4	540
応用例4	580	6.5	580
応用例5	580	6.5	540
応用例6	590	6.7	520
応用例7	560	6.4	520
比較例1	300	6.6	5
比較例2	450	6.5	100

【0113】

【発明の効果】本発明により、新規なアミン化合物を提供することが可能になった。特に、有機電界発光素子用\*

\*の正孔注入輸送材料として優れた特性を有するアミン化合物を提供することが可能になった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C 0 7 D 333/36

識別記号

F I  
C 0 7 D 333/36

テ-マコト (参考)

F ターム (参考) 4C023 GA00  
4C056 AA02 AB01 AC03 AD05 AE03  
EA01 EB01 EC12 ED01  
4C204 CB25 DB01 EB01 FB16 GB01  
4H006 AA01 AB76 AB84 AB92 BJ50  
BP30 BP60 BU48